

Partial Translation of JP 2002-14489

Publication Date: January 18, 2002

Application No.: 2000-196075

Filing Date: June 29, 2000

Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

Inventor: Yasuhito YUASA

[Claims]

[Claim 1]

A toner prepared at least through a kneading treatment process of a fixing assistant, a binder resin, a colorant, and other additive added according to need, and molar weight distribution of the prepared toner in GPC chromatogram having at least one molar weight maximum peak in a region from  $2 \times 10^3$  to  $3 \times 10^4$ , and having at least one molar weight maximum peak or shoulder in a region from  $5 \times 10^4$  to  $1 \times 10^6$ ,

the fixing assistant having acid value 30 to 60 mg KOH/g, mp 90 to 120°C, and a penetration at 25°C of not more than 2 obtained by a reaction of long chain alkyl alcohol having a carbon number of 5 to 62, unsaturated multivalent carboxylic acid or anhydride thereof, and hydrocarbon wax,

[0010]

As for the color image forming method, a transfer drum method in which toner images of each color are formed successively on a single photoreceptor, a transfer material coated on a transfer drum is opposed to the photoreceptor by rotating the drum repeatedly, and then the toner

images of each color formed successively are superimposed and transferred, and a successive superimposition method in which a plurality of image forming units are placed in line, a transfer material conveyed by a belt is passed through each image forming unit to transfer toner images of each color successively, and the color images are superimposed, are generally used.

[0011]

Meanwhile, an example of color image forming device using the successive transfer method is disclosed in Japanese Unexamined Patent Publication No. Hei 1-250970. In the conventional example, four image formation stations, each of which includes a photoreceptor, optical scanning means and the like, are placed for forming four color images, and a paper conveyed by a belt passes below each photoreceptor and color toner images are superimposed.

D9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-14489

(P2002-14489A)

(43) 公開日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 G 9/087		G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/08	3 6 5	15/01	J 2 H 0 3 0
15/01			1 1 2 A 2 H 0 3 2
	1 1 2		1 1 4 A 2 H 0 3 3
	1 1 4	15/08	5 0 1 A 2 H 0 7 7
審査請求 未請求 請求項の数50 O L (全 34 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-196075 (P2000-196075)

(22) 出願日 平成12年6月29日 (2000.6.29)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 湯浅 安仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

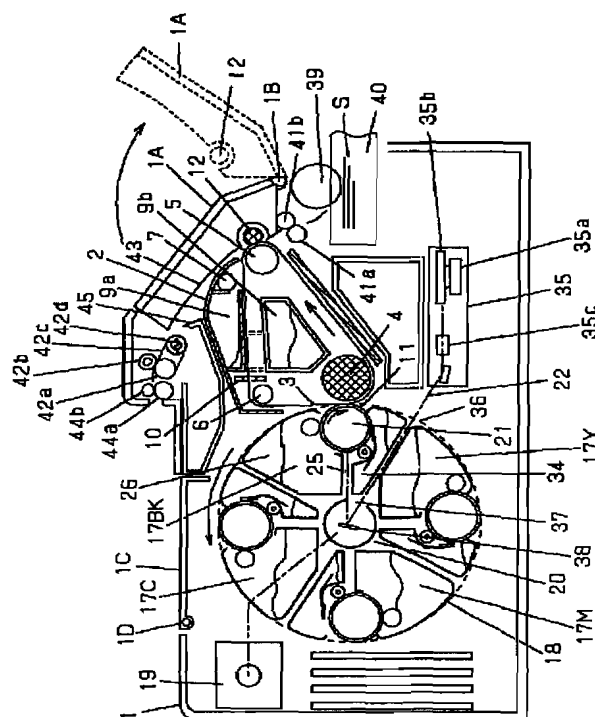
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 オイルを使用しないカラートナーで高透光性と耐オフセット性の両立を可能とし、さらには廃トナーリサイクルをしても高性能な現像性を維持でき、高濃度、低地かぶりで感光体へのフィルミングの発生を防ぐことが可能とするトナーを提供することを目的とする。

【解決手段】 トナーとして、一定の分子量を有するポリエステル樹脂に、不飽和カルボン酸、アルコール及び合成炭化水素系ワックスからなる定着助剤を添加し、高せん断力混練を施し、トナーの分子量を一定値とする構成を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナー。

【請求項2】炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、 $Hb/Ha$ が0.15～0.90であることを特徴とするトナー。

【請求項3】炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $M10/M90$ が6以下であることを特徴とするトナー。

【請求項4】炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素

系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $(M10-M90)/M90$ が5以下であることを特徴とするトナー。

【請求項5】GPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂と、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナー。

【請求項6】GPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂と、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在す

10

20

30

40

50

る分子量極大ピークの高さを  $H_a$ 、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを  $H_b$  とすると、 $H_b/H_a$  が  $0.15 \sim 0.90$  であることを特徴とするトナー。

【請求項 7】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5% 以上有する結着樹脂と、炭素数 5～62 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を  $M_{90}$ 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を  $M_{10}$  とした場合、 $M_{10}/M_{90}$  が 6 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 8】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5% 以上有する結着樹脂と、炭素数 5～62 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を  $M_{90}$ 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を  $M_{10}$  とした場合、

( $M_{10} - M_{90}$ ) /  $M_{90}$  が 5 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 9】 $H_b/H_a$  が  $0.15 \sim 0.70$  である請求項 2、6 いずれか記載のトナー。

【請求項 10】 $H_b/H_a$  が  $0.2 \sim 0.6$  である請求項 2、6 いずれか記載のトナー。

【請求項 11】 $M_{10}/M_{90}$  が 5.5 以下である請求項 3、7 いずれか記載のトナー。

【請求項 12】( $M_{10} - M_{90}$ ) /  $M_{90}$  が 4.5 以下である請求項 4、8 いずれか記載のトナー。

【請求項 13】 $M_{10}/M_{90}$  が 4.5 以下である請求項 3、7 いずれか記載のトナー。

【請求項 14】( $M_{10} - M_{90}$ ) /  $M_{90}$  が 3.5 以下である請求項 4、8 いずれか記載のトナー。

【請求項 15】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの低分子量側の分子量極大ピークが  $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 16】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの低分子量側の分子量極大ピークが  $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 17】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの高分子量側の分子量極大ピーク又はショルダーが  $6 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 18】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの高分子量側の分子量極大ピーク又はショルダーが、 $8 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 19】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $5 \times 10^5$  以上の高分子量成分の含有量がトナー全体に対し 10% 以下である請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 20】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $5 \times 10^5$  以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し 5% 以下である請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 21】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し 1% 以下、若しくは含有しない請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 22】結着樹脂の分子量極大ピークが GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 23】結着樹脂の分子量極大ピークが GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、 $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 24】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $1 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3% 以上有する樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 25】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 0.5% 以上有する樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 26】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$  の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3% 以上有し、かつ  $1 \times 10^7$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 27】高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1% 以上有し、かつ  $9 \times 10^6$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 28】高分子量領域に存在する成分として、 $7 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1% 以上有し、かつ  $6 \times 10^6$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 29】重量平均分子量  $M_w f$  が 10000～40 万、重量平均分子量  $M_w f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_w f / M_n f$  を  $W_m f$  とすると、 $W_m f$  が 3～100、Z 平均分子量  $M_z f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_z f / M_n f$  を  $W_z f$  とすると、 $W_z f$  が 10～2000 であるポリエステル樹脂から構成される結着樹脂と、炭素数 10～30 の長鎖アルキルアルコールと不飽和多価カルボン酸と炭化水素系ワックスとの反応により得られ酸価 30～60 mg KOH/g、融点 90～120℃ である定着助剤及び着色剤とその他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成した前記トナーの重量平均分子量  $M_w v$  が 8000～30 万、重量平均分子量  $M_w v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_w v / M_n v$  を  $W_m v$  とすると、 $W_m v$  が 2～100、Z 平均分子量  $M_z v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_z v / M_n v$  を  $W_z v$  とすると、 $W_z v$  が 8～1200 であり、 $M_w f / M_w v$  が 1.2～10、 $W_m f / W_m v$  が 1.2～10、 $W_z f / W_z v$  が 2.2～30 であることを特徴とするトナー。

【請求項 30】結着樹脂が、重量平均分子量  $M_w f$  が 11000～30 万、重量平均分子量  $M_w f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_w f / M_n f$  を  $W_m f$  とすると、 $W_m f$  が 3～30、Z 平均分子量  $M_z f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_z f / M_n f$  を  $W_z f$  とすると、 $W_z f$  が 10～500 であるポリエステル樹脂である請求項 1～8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 31】結着樹脂が、重量平均分子量  $M_w f$  が 12000～10 万、重量平均分子量  $M_w f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_w f / M_n f$  を  $W_m f$  とすると、 $W_m f$  が 3～10、Z 平均分子量  $M_z f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_z f / M_n f$  を  $W_z f$  とすると、 $W_z f$  が 10～100 であるポリエステル樹脂である請求項 1～8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 32】トナーの重量平均分子量  $M_w v$  が 8000～20 万、重量平均分子量  $M_w v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_w v / M_n v$  を  $W_m v$  とすると、 $W_m v$  が 2～30、Z 平均分子量  $M_z v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_z v / M_n v$  を  $W_z v$  とすると、 $W_z v$  が 8～100 である請求項 1～8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 33】トナーの重量平均分子量  $M_w v$  が 8000～10 万、重量平均分子量  $M_w v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_w v / M_n v$  を  $W_m v$  とすると、 $W_m v$  が 2～10、Z 平均分子量  $M_z v$  と数平均分子量  $M_n v$  の比  $M_z v / M_n v$  を  $W_z v$  とすると、 $W_z v$  が 8～50 である請求項 1～8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 34】 $M_w f / M_w v$  が 1.2～5、 $W_m f / W_m v$  が 1.2～5、 $W_z f / W_z v$  が 3～20 である請求項 29 記載のトナー。

【請求項 35】 $M_w f / M_w v$  が 1.5～4、 $W_m f / W_m v$  が 1.5～3、 $W_z f / W_z v$  が 3～15 である請求項 29 記載のトナー。

【請求項 36】異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する 2 本のロールを有し、一方のロール (RL1) のロール温度ともう一方のロール (RL2) のロール温度に温度差を設け、かつ前記ロール (RL1) と前記ロール (RL2) とを異なる周速で回転させ、請求項 1～36 記載の少なくとも結着樹脂と定着助剤からなるトナー構成材料を前記 2 本のロール間で混練処理することを特徴とするトナー。

【請求項 37】異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する 2 本のロールを有し、一方のロール (RL1) が前半部と後半部で温度差を有しかつ前記ロール (RL1) の前半部のロール温度ともう一方のロール (RL2) のロール温度に温度差を設け、かつ前記ロール (RL1) と前記ロール (RL2) を異なる周速で回転させ、請求項 1～36 記載の少なくとも結着樹脂と定着助剤からなるトナー構成材料を前記 2 本のロール間で混練処理することを特徴とするトナー。

【請求項 38】ロール (RL1) の周速を  $R_w 1$ 、ロール (RL2) の周速を  $R_w 2$  とすると、(数 1) の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項 36、37 いずれか記載のトナー。

【数 1】

$$1.1 \leq R_w 1 / R_w 2 \leq 2.5$$

【請求項 39】ロール (RL1) の回転時の負荷電流値を  $D_r 1$ 、ロール (RL2) の負荷電流値を  $D_r 2$  とす

ると、(数2)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナー。

【数2】

$$1.25 \leq Dr1 / Dr2 \leq 10$$

【請求項40】ロール(RL1)の前半部のロール温度を $Trj1$ 、前記ロール(RL1)の後半部のロール温度を $Trk1$ 、結着樹脂の軟化点(1/2法における溶\*

$$Trj1 = (Tm + Tw + Sw \times k) / 2 \quad (k: 0.1 \sim 10)$$

【請求項41】ロール(RL1)の前半部のロール温度を $Trj1$ 、前記ロール(RL1)の後半部のロール温度を $Trk1$ 、結着樹脂の軟化点(1/2法における溶融温度)を $Tm$ 、定着助剤のDSC法による融点を $Tw$ 、定着助剤の添加量を $Sw$ (結着樹脂100重量部に※

$$Trj1 - Trk1 = Tw - Sw \times j \quad (j: 1 \sim 8)$$

【請求項42】結着樹脂の軟化点を $Tm$ 、ロール(RL1)の前半部のロール温度を $Trj1$ と設定し、前記ロール(RL1)にトナー溶解膜が形成された後、前記ロール(RL1)の前半部のロール温度を $Trj2$ に変動させて、(数5)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナー。

【数5】

$$10 \leq Trj1 - Trj2 \leq Tm - 50^\circ C$$

【請求項43】像保持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像保持体上の静電潜像を可視像化したトナーを転写するトナー転写手段を具備し、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項44】軸で回転可能に支持され像担持体に当接するシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ローラに、回転可能に支持され前記現像ローラに当接するウレタン樹脂からなる供給ローラによりトナーを前記現像ローラに供給し、前記現像ローラ上にドクターブレードを接触させてトナーの層を形成し、前記現像ローラと像担持体とを接触させて現像する接触式非磁性一成分手段を具備し、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項45】像担持体と現像ローラ間に直流バイアスに交流バイアスを重畳させる請求項44記載の電子写真装置。

【請求項46】像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を、前記像担持体に無端状の中間転写体の表面を当接させて前記中間転写体の表面に前記トナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後に、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により前記中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備し、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

\*融温度)を $Tm$ 、定着助剤のDSC法による融点を $Tw$ 、定着助剤の添加量を $Sw$ (結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比)とすると、(数3)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナー。

【数3】

※対する配合量(重量部)比)とすると、(数4)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナー。

【数4】

【請求項47】像担持体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナー画像を転写手段により転写材に転写し、前記転写プロセス後に像担持体上に残留したトナーをクリーニングにより回収するクリーニングプロセス工程を有さずに、次の帯電、露光、現像プロセスを行うクリーナーレスプロセスを基本構成とし、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項48】各々が、少なくとも回転する像担持体と、それぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え、前記像担持体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットと、単一の露光位置と単一の転写位置より構成される像形成位置と、前記複数の像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群と、前記複数の像形成ユニットのそれぞれを、前記単一の像形成位置に順次移動せしめるため前記像形成ユニット群全体を回転移動させる移動手段と、信号光を発生する露光手段と、前記像形成ユニット群の回転移動のほぼ回転中心に、前記露光手段の光を前記露光位置に導くミラーとを有し、転写材上に異なる色のトナー像を位置を合わせて重ねて転写するカラー像形成システムを具備し、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項49】耐熱性と変形自在性を有し、シリコンゴム、フッ素ゴム及びフッ素樹脂のいずれかからなる表面層を有する耐熱ベルトと定着ローラと加圧ローラと加熱部材を用いてトナーを記録材上に熱と圧力との作用で定着する定着システムを具備し、請求項1～42記載のトナーを使用することを特徴とする電子写真装置。

【請求項50】耐熱ベルトの加熱部位と、トナーを溶融定着する定着部位が異なる箇所である請求項49記載の電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複写機、レーザプリンタ、普通紙FAX、カラーPPC、カラーレーザプリンタやカラーFAXに用いられるトナー及び電子写真装

置に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真装置はオフィスユースの目的からパーソナルユースへと移行しつつあり、小型化、メンテフリーなどを実現する技術が求められている。そのため廃トナーのリサイクルなどのメンテナンス性が良く、オゾン排気が少ないなどの条件が必要となる。

【0003】電子写真方式の複写機、プリンターの印字プロセスを説明する。まず、画像形成のために像担持体（以下感光体と称す）を帯電する。帯電方法としては、従来から用いられているコロナ帯電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した接触型の帯電方法などによって感光体表面を均一に帯電する方法がある。感光体を帯電後、複写機であれば、複写原稿に光を照射して反射光をレンズ系を通じて感光体に照射する。或いは、プリンタであれば露光光源としての発光ダイオードやレーザーダイオードに画像信号を送り、光のON-OFFによって感光体に潜像を形成する。感光体に潜像（表面電位の高低）が形成されると感光体は予め帯電された着色粉体であるトナー（直径が $3\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 程度）によって可視像化される。トナーは感光体の表面電位の高低に従って感光体表面に付着し複写用紙に電氣的に転写される。すなわち、トナーは予め正または負に帯電しており複写用紙の背面からトナー極性と反対の極性の電荷を付与して電氣的に吸引する。転写方法としては、従来から用いられているコロナ放電器を使用するもの、また、近年ではオゾン発生量の低減を狙って導電性ローラを感光体に直接押圧した転写方法が実用化されている。転写時には感光体上の全てのトナーが複写用紙に移るのではなく、一部は感光体上に残留する。この残留トナーはクリーニング部でクリーニングブレードなどで掻き落とされ廃トナーとなる。そして複写用紙に転写されたトナーは、定着の工程で、熱や圧力により、紙に固定される。

【0004】定着方法としては、2本以上の金属ロール間を通過させる圧力定着方式と電熱ヒータによる加熱雰囲気中を通過させるオープン定着方式および加熱ローラ間を通過させる熱ロール定着方式がある。熱ロール定着方式は加熱ローラの表面と複写用紙上のトナー面とが圧接触するためトナー画像を複写用紙に融着する際の熱効率が良好であり、迅速に定着を行うことが出来る。しかしながら熱ロール定着方式では加熱ローラ表面にトナーが加熱熔融状態で圧接触するためトナーの一部がローラ表面に付着して再び複写用紙上に付着し画像を汚すオフセット現象を起こしやすい欠点がある。そのオフセット防止する方法として、加熱ローラ表面を耐熱性でトナーに対する離型性に富む弗素樹脂やシリコンゴムで形成し、さらにその表面にシリコンオイルなどのオフセット防止用液体を供給して液体の薄膜でローラ表面を被覆

する方法が取られている。この方法では、シリコンオイルなどの液体が加熱されることにより臭気を発生し、また、液体を供給するための余計な装置が必要となり、複写装置の機構が複雑になる。また、安定性よくオフセットを防止するためには、高い精度で液体の供給をコントロールする必要があり、複写装置が高価にならざるを得ない。そこでこのような液体を供給しなくてもオフセットが発生せず、良好な定着画像が得られるトナーが要求されている。

【0005】周知のように電子写真方法に使用される静電荷現像用のトナーは一般的に樹脂成分、顔料もしくは染料からなる着色成分および可塑剤、電荷制御剤、更に必要に応じて離型剤などの添加成分によって構成されている。樹脂成分として天然または合成樹脂が単独あるいは適時混合して使用される。

【0006】そして、上記添加剤を適当な割合で予備混合し、熱熔融によって加熱混練し、気流式衝突板方式により微粉碎し、微粉分級されてトナー母体が完成する。その後このトナー母体に外添剤を外添処理してトナーが完成する。

【0007】一成分現像では、トナーのみで構成されるが、トナーと磁性粒子からなるキャリアと混合することによって2成分現像剤が得られる。

【0008】またカラー複写機やLBPでは、感光体を、帯電チャージャーによるコロナ放電で帯電させ、その後各色の潜像を光信号として感光体に照射し、静電潜像を形成し、第1色、例えばイエロートナーで現像し、潜像を顕像化する。その後感光体に、イエロートナーの帯電と逆極性に帯電された転写材を当接し、感光体上に形成されたイエロートナー像を転写する。感光体は転写時に残留したトナーをクリーニングしたのち除電され、第1のカラートナーの現像、転写を終える。

【0009】その後マゼンタ、シアンなどのトナーに対してもイエロートナーと同様な操作を繰り返し、各色のトナー像を転写材上で重ね合わせてカラー像を形成する方法が取られている。そしてこれらの重畳したトナー像はトナーと逆極性に帯電した転写紙に転写された後、定着され複写が終了する。

【0010】このカラー像形成方法としては、単一の感光体上に順次各色のトナー像を形成し、転写ドラムに巻き付けた転写材を回転させて繰り返しこの感光体に対向させ、そこで順次形成される各色のトナー像を重ねて転写していく転写ドラム方式と、複数の像形成部を並べて配置し、ベルトで搬送される転写材にそれぞれの像形成部を通過させて順次各色のトナー像を転写し、カラー像を重ね合わす連続重ね方式が一般的である。

【0011】一方、連続転写方式を用いたカラー画像形成装置の例として、特開平1-250970号公報がある。この従来例では4色の像形成のためにそれぞれが感光体、光走査手段などを含んだ4つの像形成ステーショ



ンが並び、ベルトに搬送された用紙がそれぞれの感光体の下部を通過してカラートナー像が重ね合わされる。

【0012】さらにまた、転写材上に異なる色のトナー像を重ねてカラー像を形成する他の方法として、感光体上に順次形成される各色トナー像を中間転写材上に一旦重ねて、最後にこの中間転写材上のトナー像を一括して転写紙に移す方法が特開平2-212867号公報で開示されている。

#### 【0013】

【発明が解決しようとする課題】昨今地球環境保護の点から、オゾン発生量の低減や、産業廃棄物の無制限な廃棄を規制するため従来再利用されずに廃棄されていた廃トナーを再利用することや、定着の消費電力を抑える低温定着方法などの必要性が叫ばれている。トナー材料もオゾン量の発生が少ないローラ転写方法への対応や、廃トナーリサイクルへの対応や、低温定着化への対応すべく改良が進んでいる。更にこれら単独ではなく同時に満足できる高性能なトナーは環境保護からは重要課題である。

【0014】また複写機や、プリンタ、FAXにおいてプロセス速度の異なる機種毎に別々の種類のトナーを使用している。例えば低速機では耐オフセット性を向上させるため、粘弾性の高い、高軟化点の結着樹脂材料を使用する。高速機では定着に必要な熱量が得にくいため、定着性を高めるために軟化点を下げた特性の異なる別の結着樹脂を使用している。プロセス速度とは機械の時間当たりの複写処理能力に関係し、感光体の周速度を示している。感光体の周速度によって複写用紙の搬送速度が決まる。これらの別々のトナーを共有化できれば、生産効率が上がり、トナーコストも大きく下げることが可能になる。

【0015】定着の工程では、紙へのトナーの付着力である定着強度と、ヒートローラへの付着を防止する耐オフセット性とが支配因子となる。

【0016】トナーは定着ローラからの熱または圧力により、紙の繊維に溶融浸透して、定着強度が得られる。この定着特性を向上するため、従来は、結着樹脂を改良したり、離型剤などを添加したりして、紙へ固着する定着強度を高め、定着ローラにトナーが付着するオフセット現象を防止している。

【0017】特開昭59-148067号公報では、樹脂に低分子量と高分子量部分を持ち、低分子量のピーク値と $M_w/M_n$ を規定した不飽和エチレン系重合体を使用し、軟化点を特定したポリオレフィンを含むトナーが開示されている。これによって、定着性と耐オフセット性が確保されるとしている。また特開昭56-158340号公報では特定の低分子量重合体成分と高分子量重合体成分よりなる樹脂を主成分とするトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分により耐オフセット性を確保する目的であ

る。また特開昭58-223155号公報では1000～1万と20万～100万の分子量領域に極大値を持ち、 $M_w/M_n$ が10～40の不飽和エチレン系重合体からなる樹脂と特定の軟化点を有するポリオレフィンを含むトナーが開示されている。低分子量成分により定着性を確保し、高分子量成分とポリオレフィンにより耐オフセット性を確保する目的として使用されている。

【0018】しかし、高速機での定着強度を高めるために、結着樹脂の溶融粘度を下げたり低分子量化した樹脂を使用すると、長期使用中に2成分現像であればトナーがキャリアに固着するいわゆるスペントが発生し易くなる。現像剤の耐ストレス性が低下する。また低速機に使用すると、定着時にヒートローラにトナーが付着するオフセットが発生しやすくなる。また長期保存中にトナー同士が融着するブロッキングが発生する。

【0019】高分子量成分と低分子量成分をブレンドする構成によっては、狭範囲のプロセス速度に対しては定着強度と、耐オフセット性を両立させることが可能ではあるが、広範囲のプロセス速度に対応することは難しい。広範囲のプロセス速度に対応するためにはより高い高分子量成分とより低い低分子量成分の構成にすることである程度の効果は発揮できる。しかし高速機では低分子量成分を多くすることにより定着強度を高めることができるが、耐オフセット性が悪化し、また低速機では高分子量成分を多くすることにより耐オフセット性を高める効果が得られるが、高分子量成分を多くすると、トナーの粉碎性が低下し生産性が低下する等の弊害が生じる。

【0020】高分子量成分と低分子量成分をブレンドした、あるいは共重合させた樹脂構成に対して、低融点の離型剤、例えばポリエチレン、ポリプロピレンワックス、エステル系ワックス、炭化水素系ワックス等は、定着時ヒートローラからの離型性を良くして耐オフセット性を高める目的で添加される。しかしこれらの離型剤は結着樹脂中での分散性を向上させるのが困難で、分散不良による逆極性トナーが発生し易く、非画像部へのカブリが発生する。またベタ黒画像部後端部に刷毛でかきとられたような画像欠けが生じ、画質を悪化させる。またキャリア、感光体、現像スリーブをフィルミング汚染する課題がある。

【0021】また、シリコン樹脂やウレタン樹脂等の現像ローラにトナー層を規制する弾性体ブレードを接触使用し、現像ローラにトナーを供給するウレタン樹脂等の供給ローラを具備する接触式の1成分現像方式では、前記した低融点の離型剤を添加したトナーの使用により、数千枚の使用で徐々に現像ローラ上に縦筋が発生し、白抜け、黒筋等の画像不良の原因となる。これは離型剤の分散不良による現像ローラへの傷、ブレードへの融着、供給ローラと現像ローラとの摩擦による凝集の発生が要因と考えられる。

10

20

30

40

50

【0022】また、前記したように近年地球環境保護の観点から、転写後に感光体上に残留し、クリーニング手段によって回収された廃トナーを再度現像工程でリサイクルするのが好ましい。しかしながら、廃トナーをリサイクルするとき、廃トナーがクリーナ部、現像部、また廃トナーを現像部へ戻すときの輸送管内で受けるストレスなどによりトナーにダメージが現れる。

【0023】またクリーニング工程で感光体から掻き落とされた廃トナーを再度現像でリサイクルする際、離型剤が分散不良であると、特に分散が低下した粒子が廃トナーとなる傾向が強く、それが現像器内の新しいトナーが混合すると帯電量分布が不均一になり、逆極性トナーが増加して、複写画像の品質が低下する。さらに低融点離型剤を添加したトナーでは、感光体へのフィルミングが助長され、寿命低下の要因となる。また葉書などの長さの短い用紙では感光体ドラムとの摩擦力で搬送されるが、フィルミングの発生した感光体では、その搬送力を低下させ葉書通紙不良となる。

【0024】また、前記の導電性弾性ローラを用いた転写方式は、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写紙を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体表面上にあるトナーを転写紙に転写するものであるが、かかる導電性弾性ローラを用いた転写方式では、転写紙に裏汚れが発生するといった問題がある。これは像担持体上のトナーを転写ローラを用いて転写紙に転写する場合、転写紙がない状態では転写ローラは像担持体に所定の圧力で当接しており、現像工程でカブリが多いと、かかるカブリによって転写ローラが汚染し、このトナーによって汚染した転写ローラが送られて来た転写紙の裏面に当接するためである。また離型剤が分散不良のトナーでは、流動性が低下し、トナーの凝集が部分的に強くなり、転写時に中抜けを生じ易い。またこれは廃トナーリサイクル時により顕著に現われる。

【0025】また、中間転写方式は、複雑な光学系を必要としなく、また葉書や厚紙などの腰の強い用紙にも使用でき、また中間転写ベルトを使用するとフレキシブルなため、転写ドラム方式、連続転写方式に比べて、装置自体の小型化を可能に出来るメリットがある。トナーは転写時に全て転写されるのが理想であるが、一部転写残りが生じる。いわゆる転写効率は100%でなく、一般的には75～90%程度である。この転写残りのトナーは感光体クリーニングの工程でクリーニングブレード等で掻き落とされて廃トナーとなる。

【0026】中間転写体を使用する構成では、トナーは感光体から中間転写体へ、さらに中間転写体から受像紙へと、少なくとも2回以上の転写工程を経ることになり、通常の1回転写の複写機では、例えば85%の転写効率があっても、2回の転写により、転写効率は72%にまで低下する。さらに1回転写で75%の転写効率で

あるものは56%と約半分のトナーが廃トナーとなってしまい、トナーのコストアップや、廃トナーボックスの容積をより大きなものとせねばならず、これでは装置の小型化が出来ない。転写効率の低下は離型剤の分散不良による逆極性の地かぶりや転写抜けが要因と考えられる。

【0027】またカラー現像の場合は、中間転写体上で4色のトナー画像を重ねるためトナー層が厚くなり、トナー層がない、あるいは、薄いところとの圧力差が生じやすい。このため、トナーの凝集効果によって画像の一部が転写されずに穴となる“中抜け”現象が発生し易い。さらに、受像紙が詰まった場合のクリーニングを確実にを行うために、中間転写体にトナーの離型効果の高い材料を用いると、中抜けは顕著に現れ、画像の品位を著しく低下させてしまう。さらに、文字やラインなどではエッジ現像となっており、トナーがより多くのり、加圧によるトナー同士の凝集を起こし、中抜けがより顕著になる。特に高湿高温の環境下でより顕著に現れる。

【0028】また、2次転写時に転写材に転写されずに残留するトナーをクリーニング除去することが必要であり、ゴムブレードや、バイアスを印可したローラ、ファーブラシ等が使用される。このとき低融点の離型剤の添加したトナーでは、中間転写体にフィルミングを生じてしまう。またクリーニングローラにより除去されたトナーをこのローラから金属プレートによりスクレープする際にその金属プレートに融着し、スクレープ不良が生じてしまう。特にカラー画像の光沢性、高透光性を発現させるため低熔融性のシャープメル樹脂の使用により、よりフィルミング、スクレープ不良が生じ易くなる。

【0029】また、後述する電子写真装置では、異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群を有し、その像形成ユニット全体が回転移動する構成である。さらに像形成ユニット、中間転写ユニット毎での交換が可能な構成であり、寿命が来て交換時期に来るとユニット毎の交換でメンテナンスが容易に行え、電子写真カラープリンタにおいても白黒並みのメンテナンス性を得ることが可能となる。しかし像形成ユニット自体が公転するため、クリーニングされた廃トナーが感光体に離脱、付着を繰り返す構成となり、感光体へのダメージやフィルミングが生じやすくなる。また現像ローラからの離脱、付着を繰り返すため、現像の初期に於いてトナーの帯電立上がり性が悪いと初期カブリが増大する。

【0030】また機器の小型化省資源からクリーニング工程のないクリーナレスプロセス実現は重要である。感光体上に形成した静電潜像を顕像化されたトナーを転写手段により転写材に転写した後、通常は感光体上に残留したトナーをクリーニングにより回収して廃トナーとなる。このときクリーニングプロセス工程を有さずに、次の帯電、露光、現像プロセスを行うのがクリーナーレス

プロセスである。まず転写において高転写性実現が不可欠で、トナーの球形化処理や重合トナーによる転写性改良が行われている。しかし100%転写残トナーが零とは困難で、ある程度は感光体上に残り、次の現像プロセスでは、非画像部の残トナーが現像に戻されれば画像的に問題は生じない。よってこの非画像部に残留したトナーの現像での回収が重要なポイントである。特に定着時の非オフセット性を満たすために低融点離型剤を添加したトナーにおいては流動性が低下する傾向にあり、転写性が良くないのと、クリーナーレスプロセスでは現像での回収に難があるため、非画像部の前の画像パターンのメモリが残ってしまう。

【0031】また定着プロセスにおいては、カラー画像ではカラートナーを混色溶解させる必要がある。このとき、トナーの溶解不良が起こるとトナー画像表面又は内部に於いて光の散乱が生じて、トナー色素本来の色調が損なわれると共に重なった部分では下層まで光が入射せず、色再現性が低下する。従って、トナーには完全溶解特性を有し、色調を妨げないような透光性を有することが必要条件である。特にOHP用紙での光透過性がカラーでのプレゼンテーション機会の増加で、その必要はより大きくなっている。

【0032】しかしこのような樹脂の構成ではより溶解特性を良くしようとするとき耐オフセット性が低下し、用紙にすべて定着するのではなく定着ローラ表面に付着してオフセットが生じてしまうため定着ローラに多量のオイル等を塗布しなければならず、取扱や、機器の構成が複雑になる。

【0033】また装置のフレキシブルさや小型化、ウオームアップ短縮の目的から媒体加熱部とトナー溶解定着部を別にしたベルトの定着方式が用いられつつある。従って定着ローラを小径にして装置の小型化が図られる。また紙排紙部の曲率が大きくなることから紙のベルトへの巻付きが起りにくい。ベルトの低熱容量からウオームアップが短縮される。しかし、トナーが高温オフセット防止のため一定以上の高分子量成分を付加し、ある程度の弾性要素を持たせたとき、トナーの細い縦線のパターンを描いた紙が曲率の大きいベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていかれる先端オフセットが生じる場合がある。またベルトに負帯電性の強いシリコン材料やフッ素材料を使用すると、定着部に突入前に未定着のトナー像が静電的にベルトと反発する像乱れが生じやすい。特に離型オイルを塗布しない構成において帯電性の影響が出やすい。またオフセット性を向上させる目的で離型剤を添加したトナーでは、分散の状態によってはベルトに傷を生じさせやすくなり、画像の縦筋発生の要因となってしまう。

【0034】また従来のポリプロピレンやポリエチレン等の低融点離型剤と低軟化性の樹脂を使用してカラー画像の光沢性や透光性を高める構成のトナーを使用した場

合、現像での現像ローラ上での縦傷の発生や、中間転写体のクリーニング不良やフィルミングの発生、中間転写体のクリーニングローラのスクレープ不良のために、分散性を向上させると、離型性の効果が低下し、非オフセット領域が狭くなってしまい、両立が難しい。

【0035】このようにトナーは、上記した課題に対し、総合的に満足するものでなければならない。

【0036】本発明は上記問題点を鑑み、均一な帯電分布を有し、画像の長期安定化を図れるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0037】一成分現像法に使用しても現像ローラに縦筋が生じず、トナーの熱融着や凝集を生じず、また、高機能な結着樹脂を使用しても、樹脂特性を劣化させることなく添加剤の分散性を向上させ安定した現像性を維持出来るトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0038】また、導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率を得られ、中間転写体等へのフィルミングを回避し、クリーニングローラへの融着を防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0039】クリーナーレスプロセスにおいても高転写効率が得られ、帯電量、流動性の低下がなく、現像でのメモリが生じず、クリーナーレスプロセスを可能とし、地球環境汚染防止と資源の再活用を可能にするトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0040】また、オイル塗布しないオイルレス定着で高透光性、光沢性を発現するフルカラー電子写真用トナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。そして低溶解性のシャープメルト樹脂を使用したカラートナーにおいても現像ローラやドクターブレード、中間転写体等へのフィルミングを回避でき、また、高温下での長期使用においても、感光体、中間転写体等フィルミングを防止できるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0041】また、ベルトを使用した定着プロセスにおいても、低定着圧力、長定着ニップ構成の曲率の大きいローラを使用したベルト定着においても、紙のベルトへの非巻付き性は良好であるが、曲率が大きいことでベルトと紙が分離する時に生じる画像先端部の欠けを防止することができ、さらに現像、転写性とも両立を図れるトナー及び電子写真装置を提供することを目的とする。

【0042】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み本発明に係るトナーの構成は、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくと

も混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有するトナーである。

【0043】また、本発明に係るトナーの構成は、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、Hb/Haが0.15～0.90であるトナーである。

【0044】また、本発明に係るトナーの構成は、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、M10/M90が6以下のトナーである。

【0045】また、本発明に係るトナーの構成は、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラ

ムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、(M10-M90)/M90が5以下のトナーである。

【0046】また、本発明に係るトナーの構成は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂と、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有するトナーである。

【0047】また、本発明に係るトナーの構成は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂と、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、Hb/Haが0.15～0.90のトナーである。

【0048】また、本発明に係るトナーの構成は、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3$

10

20

30

40

50

$\times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5% 以上有する結着樹脂と、炭素数 5 ～ 62 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を M90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を M10 とした場合、M10/M90 が 6 以下のトナーである。

【0049】また、本発明に係るトナーの構成は、GPC クロマトグラムにおける分子量分布で  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5% 以上有する結着樹脂と、炭素数 5 ～ 62 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90% に相当する分子量を M90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10% に相当する分子量を M10 とした場合、 $(M10 - M90) / M90$  が 5 以下のトナーである。

#### 【0050】

【発明の実施の形態】デジタル高画質化、高彩色再現性カラー化、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図ること

ができ、さらには現像一成分におけるローラ傷やブレード融着による縦筋の発生や、中間転写体のクリーニング不良、クリーニングローラのスクレイプ不良の防止との両立実現を本形態のトナーにより可能とするものである。

【0051】これまでカラー定着性向上のため、高分子量成分の少ない分子量分布の狭いシャープメルトな低軟化性の結着樹脂を使用していた。この構成では透光性を確保できるが、オフセットが生じるため定着ローラにオイルを塗布する必要があった。またオイルレス定着を実現するため、シャープメルトな低軟化性の結着樹脂に離型剤を添加する構成では、離型剤や、顔料、電荷制御剤などの分散が困難で、カブリや帯電不良による転写性の低下、クリーニング性の悪化、感光体や現像ローラへのフィルミング、帯電の立上がり劣化、繰返し使用時における電荷量低下による画像濃度の低下等の不都合が発生した。従来の離型性を有するポリオレフィン系のワックスではポリエステル樹脂中での分散が困難なこと、また帯電性が低下してカブリ等の画質を低下させること、またカラートナーでは色濁りが生じ、鮮明な透光性がえられない。

【0052】本形態のトナーにより、これらの種々の電子写真特性を両立させることが可能となる。炭素数 5 ～ 62 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤を結着樹脂中に添加させる構成とする。トナーの高温保存性を低下させることなく、離型性に優れ、繰返し使用時における電荷量低下に効果が発揮される。

【0053】ただ、これを結着樹脂中に添加する際の分散の状態により、離型性、透光性等の定着性、帯電安定化等の現像性に大きく影響を及ぼす。また分散状態が適切でないと、現像ローラ上での縦筋、中間転写体上でのフィルミング、クリーニングローラでのスクレイプ不良、定着ベルトへの傷を生じてしまう。そのため樹脂での分散状態を適切な状態にすることが重要な点であり、トナー及び結着樹脂の分子量分布を下記記載の状態とする。さらには熔融混練方法にも適正条件で行うことが解決策である。

【0054】長鎖アルキルの炭素数が 5 より小さいと離型作用が弱くなり定着オフセット性が低下する。長鎖アルキルの炭素数が 62 より大きいと結着樹脂中での分散性が悪化する。酸価が  $30 \text{ mg KOH/g}$  より小さいとトナーの長期使用時の帯電量低下を招く。酸価が  $60 \text{ mg KOH/g}$  より大きいと耐湿性が低下し、高湿下でのかぶりが増大する。融点が  $90^\circ\text{C}$  より小さいとトナーの保存性が低下する。融点が  $120^\circ\text{C}$  より大きいと離型作用が弱くなり非オフセット温度幅が狭くなる。 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 より大きいと強靱性が低下し、長期使

用中に感光体、中間転写体にフィルミングを生じる。

【0055】アルコールとしてはオクタノール、ドデカノール、ステアリルアルコール、ノナコサノール、ペンタデカノール等の長鎖のアルキル鎖を持つものが使用できる。またアミン類としてN-メチルヘキシルアミン、ノニルアミン、ステアリルアミン、ノナデシルアミン等も好適に使用できる。不飽和多価カルボン酸又はその無水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等が一種または2種以上使用できる。剛性炭化水素系ワックスとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、フィッシュートロップッシュワックス、 $\alpha$ -オレフィン等が好適に使用できる。不飽和多価カルボン酸またはその無水物をアルコールまたはアミンを用いて重合させ、次にこれをジクルミパーオキシサイドやターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート等の存在下で合成炭化水素系ワックスに付加させることにより得ることができる。添加量は結着樹脂100重量部に対し、5~12重量部が好ましい。5以下であると離型効果が出にくい。12以上であるとトナーの流動性が低下するばかりでなくそれ以上添加しても飽和して効果が向上しない。

【0056】さらに本形態のトナーでは結着樹脂としてポリエステル樹脂を使用し、トナー及びポリエステル樹脂の分子量を特定することにより、混練時での定着剤の分散をより良好なものとし、帯電性の安定化が図られる。またトナー凝集も防止することが可能となり、長期間連続して使用しても感光体、中間転写体、現像ローラへのフィルミングを防止することが可能となる。定着での高透光性、高色再現性を確保でき、かつ定着オイルを必要とせずとも、より高温領域にまでオフセット幅を広げられる構成を創出した。現像においては帯電性を上げるために強いストレスがかけられ、また中間転写体のクリーニングにおいてもクリーニング性を上げるため強い負荷がかけられる。また現像ユニット自体が公転する構成によりトナーに強いストレスが掛かる状態においても高透光性を維持しながら耐久性、転写性、リサイクル性、帯電性をより良好なものとし、定着性と現像性、耐久性をより良好に両立させることが可能となることを見出した。

【0057】本発明ではシャープな分布を有する高分子量成分を具備することで、高透光性を確保できかつ定着オイルを必要とせずとも、オフセットを防げる構成を創出した。

【0058】具体的には溶融混練処理されたトナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有する構成とすることである。

【0059】好ましくはトナーの低分子量側に存在する

分子量極大ピークが、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有し、さらに好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つ有する構成である。

【0060】また、トナーの高分子量側に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの位置が、GPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $6 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$ の領域に少なくとも一つ有し、さらに好ましくは $8 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ の領域に分子量極大ピーク又はショルダーを少なくとも一つ有する構成である。

【0061】低分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク位置が、 $2 \times 10^3$ より小さくなると耐久性が悪化し、 $3 \times 10^4$ より大きくなると定着性が悪化し、透光性が低下する。

【0062】また、高分子量側に存在するトナーの分子量分布の分子量極大ピーク又はショルダーの位置が、 $5 \times 10^4$ より小さくなると、耐オフセット性が低下し、保存安定性が悪化する。現像性の悪化と廃トナーリサイクル性も低下する。 $1 \times 10^5$ より大きくなると粉碎性が低下し、生産効率の低下を招く。

【0063】さらに、トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $5 \times 10^5$ 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し10wt%以下であることが好ましい。 $5 \times 10^5$ 以上の高分子量領域に存在する成分が多くなり、あるいは巨大の状態は、混練時にトナー構成材料に均一な混練ストレスが加わらず、混練状態が不具合となった結果である。これにより透光性が著しく阻害される。また分散不良によるカブリの増大、現像ローラ、供給ローラの傷の発生、トナーの粉碎性が悪化し製造効率が低下する。

【0064】より好ましくは、 $5 \times 10^5$ 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し5%以下であり、さらに好ましくは、 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し1%以下、若しくは含有しない構成である。

【0065】また、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの分子量分布の高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、 $Hb/Ha$ を0.15~0.9とすることである。

【0066】 $Hb/Ha$ が、0.15より小さくなると耐オフセット性が悪化し、保存安定性も低下し、現像スリーブや感光体へのフィルミングを助長する結果となる。0.9より大きくなると現像ローラ供給ローラに傷を生じさせ、また粉碎性が悪化し、生産性が低下しコストアップにつながる。より好ましくは、 $Hb/Ha$ が0.15~0.7、さらに好ましくは、 $Hb/Ha$ が0.2~0.6である。

【0067】また、高透光性を確保できかつ定着オイル

を必要とせずとも、オフセット防止のため、トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有する構成で、分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線に着目し、その分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1と基準として、その分子量極大ピーク又はショルダーの高さに対して90%の高さに相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%の高さに相当する分子量をM10とした場合、M10/M90が6以下とすることで実現できる。さらには、 $(M10 - M90) / M90$  が5以下とすることで実現できる。

【0068】上記M10/M90、さらには、 $(M10 - M90) / M90$  の値（分子量分布曲線の傾き）を規定することは超高分子量成分の分子切断の状態を定量化できるものであり、この値が上記記載した値以下（分子量分布曲線の傾きが急峻であることを示唆する）である場合には、透光性を阻害している超高分子量成分が混練時の切断により無くなり、高透光性を有するようになる。さらには、この高分子側に現れる急峻なピークの高分子量成分が耐オフセット性に寄与し、オイルを使用せずともカラートナーのオフセットの発生を防ぐことが可能となる。

【0069】さらにはこの超高分子量成分を分子切断する際に、定着助剤等の内部添加剤の均一分散化処理を可能とすることができ、帯電量が均一化し、鮮明な解像度を有し、長期連続使用しても耐久性を悪化させることがない。また中間転写体のクリーニング性が向上し、現像ローラでの縦筋の発生もなく、転写時の中抜けを防止でき高効率な転写性を得ることが可能となる。

【0070】M10/M90の値が6より大きい場合、 $(M10 - M90) / M90$  が5より大きい場合には、依然超高分子量成分が残存し、透光性を阻害する。より好ましくはM10/M90の値が5.5以下であり、 $(M10 - M90) / M90$  が4.5以下である。さらに好ましくは、M10/M90の値が4.5以下であり、 $(M10 - M90) / M90$  が3.5以下である。

【0071】さらには、前記した結着樹脂のポリエステル樹脂の分子量特性と組合わせて使用する構成が重要である。つまり、一定の高分子量領域に存在する成分を有する樹脂を混練することにより上記特性範囲内に合せ込むことが可能となるわけである。つまり結着樹脂が上記特性の範囲を外れていると、混練後のトナー特性も上記特性内に入っていない。

【0072】具体的には結着樹脂としてGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、か

つ、高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する樹脂から構成される。

【0073】この構成により後述する混練条件により、混練時のせん断力により高分子量成分が分子切断し、混練後のトナーの分子量が最適な構成となり、高透光性を阻害する高分子成分を低分子量化できて、高透光性が確保できると共に、低分子量化した高分子成分によりオフセットを防止できる。さらには内部添加する定着助剤の分散性をより向上することが可能となる。高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上含有することにより実現できる。 $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を含まないと、適正な混練が行われず、分散が不良となり、またオフセットを防止できる効果がなくなる。

【0074】結着樹脂の分子量極大ピークが $2 \times 10^3$  より小さいと樹脂が軟弱になりすぎ、耐久性が低下すると共に混練時のせん断力がかからずに分散性が低下した構成となる。分子量極大ピークが $3 \times 10^4$  より大きいと、OHPの透光性を低下させる要因となる。

【0075】さらには結着樹脂の分子量極大ピークは、好ましくはGPCクロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する構成とすることである。更に好ましくは $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する構成である。

【0076】また高分子量領域に存在する成分として、好ましくは $1 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上有することが好ましい。さらには高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し0.5%以上有することが好ましい。

【0077】好ましくは高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$  の分子量成分を結着樹脂全体に対し3%以上有し、かつ $1 \times 10^7$  以上の成分は含有しない構成が好ましい。

【0078】更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し1%以上有し、かつ $9 \times 10^6$  以上の成分は含有しない構成である。

【0079】更に好ましくは、高分子量領域に存在する成分として、 $7 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し1%以上有し、かつ $6 \times 10^6$  以上の成分は含有しない構成である。

【0080】高分子量成分が多すぎると、あるいは巨大すぎると混練時に巨大分子量成分が残留し、透光性を阻害する。また樹脂自体の製造効率が低下する。現像ローラ供給ローラに不要な傷を付け画像に縦筋を生じさせる。また定着助剤の分散性が低下する。

【0081】これにより、デジタル高画質化、高彩色再現性カラー化、接触式一成分現像における現像ローラ、



供給ローラでの長期安定して使用可能ならしめ、定着ローラにオフセット防止用のオイルを使用しないで高透光性と耐オフセット性の両立を図れ、さらにはクリーナプロセスの実現、中間転写体を使用した転写工程での高転写性を実現することができる。

【0082】また、結着樹脂、トナーの平均分子量の規定も重要である。ポリエステル樹脂の重量平均分子量 $M_w f$ が10000～40万、重量平均分子量 $M_w f$ と数平均分子量 $M_n f$ の比 $M_w f / M_n f$ を $W_m f$ とすると、 $W_m f$ が3～100、Z平均分子量 $M_z f$ と数平均分子量 $M_n f$ の比 $M_z f / M_n f$ を $W_z f$ とすると、 $W_z f$ が10～2000、高化式フローテスタによる1/2法による熔融温度（以下軟化点）が80～150℃、流出開始温度は80～120℃、樹脂のガラス転移点が45～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0083】Z平均分子量は最もよく高分子量側のテリング部における分子量の大きさと量を表し、混練時の内添剤の分散性、定着性、耐オフセット性に大きな影響を与える。 $M_z f$ が大きいほど樹脂強度が増大し、熱溶融混練時の粘度が増大して、分散性が著しく向上する。カブリ、トナー飛散を抑えることが出来るとともに、高温低湿下、高湿下の環境変動を抑制できる効果が得られる。 $M_z f / M_n f$ が大きくなることは、超高分子量領域まで幅広く広がっているものである。

【0084】好ましくは $M_w f$ が11000～30万、 $W_m f$ が3～30、 $W_z f$ が10～500、軟化点が90～150℃、流出開始温度は85～115℃、ガラス転移点が52～65℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0085】より好ましくは $M_w f$ が12000～10万、 $W_m f$ が3～10、 $W_z f$ が10～100、軟化点が90～140℃、流出開始温度は85～110℃、ガラス転移点が53～59℃の範囲であるポリエステル樹脂を成分とすることが好ましい。

【0086】結着樹脂の $M_w f$ が10000より小さく、 $W_m f$ が3より小さく、 $W_z f$ が10より小さく、軟化点が80℃より小さく、流出開始温度が80℃より小さく、ガラス転移点が45℃より小さくとなると、混練時の分散性が低下し、カブリの増加や耐久性の悪化を招く。また混練時の混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。定着助剤の分散性が低下し耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには中間転写体でのクリーニング不良、感光体へのフィルミングが発生する。

【0087】結着樹脂の $M_w f$ が40万より大きく、 $W_m f$ が100より大きく、 $W_z f$ が2000より大きく、軟化点が150℃より大きく、流出開始温度120℃ガラス転移点が65℃より大きくとなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下や、カラー

画像での透光性の低下や定着強度の低下につながる。

【0088】上記した結着樹脂を溶融混練処理において強い圧縮せん断力にて混練することで従来にはない特性を発現することが可能となる。オイルを用いない定着でカラートナーの高い透光性と耐オフセット性を両立させることが出来る。つまり超高分子量成分を付与した結着樹脂を強いせん断力により、超高分子量成分を低分子量化しそれにより高透光性が発現し、さらにはこの低分子量化した超高分子量成分の存在により耐オフセット性も満足できる。また超高分子量成分を有するため、混練時に高いせん断力がかかるため、定着助剤がより均一に分散させることが可能となり、より透光性が良化し、非オフセット性、高画質、高彩色再現性が得られる。

【0089】溶融混練処理後のトナーの重量平均分子量 $M_w v$ が8000～30万、重量平均分子量 $M_w v$ と数平均分子量 $M_n v$ の比 $M_w v / M_n v$ を $W_m v$ とすると、 $W_m v$ が2～100、Z平均分子量 $M_z v$ と数平均分子量 $M_n v$ の比 $M_z v / M_n v$ を $W_z v$ とすると、 $W_z v$ が8～1200であることが好ましい。この適性範囲にトナーを高圧縮せん断力による混練処理することにより、オイルを用いない定着でカラートナーの高透光性と耐オフセット性を両立させることが可能となる。

【0090】好ましくは $M_w v$ が8000～20万、 $W_m v$ が2～30、 $W_z v$ が8～100であることが好ましい。

【0091】さらに好ましくは $M_w v$ が8000～10万、 $W_m v$ が2～10、 $W_z v$ が8～50であることが好ましい。

【0092】 $M_w v$ が8000より小さく、 $W_m v$ が2より小さく、 $W_z v$ が8より小さくなると、混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。定着助剤の分散性が低下し耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには中間転写体でのクリーニング不良、感光体へのフィルミングが発生する。

【0093】結着樹脂の $M_w v$ が30万より大きく、 $W_m v$ が100より大きく、 $W_z v$ が1200より大きくなると、機械の処理中の負荷が過大となり生産性の極端な低下やカラー画像での透光性の低下した定着強度の低下につながる。

【0094】よって樹脂の分子量が小さいと、ローラからの適度な圧縮せん断力受けられず、結着樹脂中の内添剤の分散性を向上することが出来ないし、オフセットが生じる。つまり一定値以上の分子量を有することが必要となる。

【0095】そして $M_w f / M_w v$ が1.2～10、 $W_m f / W_m v$ が1.2～10、 $W_z f / W_z v$ が2.2～30の範囲に収まることで可能となるものである。

【0096】より好ましくは $M_w f / M_w v$ が1.2～5、 $W_m f / W_m v$ が1.2～5、 $W_z f / W_z v$ が3～20の範囲が好ましい。



【0097】さらに好ましくは $M_w f / M_w v$ が1.5～4、 $M_w f / M_w v$ が1.5～3、 $W_z f / W_z v$ が3～15の範囲が好ましい。

【0098】 $M_w f / M_w v$ が1.2より小さく、 $M_w f / M_w v$ が1.2より小さく、 $W_z f / W_z v$ が2.2より小さくなると、混練時の混練ストレスが充分にかからず、分子量を適正值に維持できなくなる。透光性が向上しない。定着助剤の分散性が低下し耐オフセット性、高温保存性の悪化、さらには中間転写体でのクリーニング不良、感光体へのフィルミングが発生する。

【0099】 $M_w f / M_w v$ が10より大きく、 $M_w f / M_w v$ が10より大きく、 $W_z f / W_z v$ が30より大きくとなると、せん断力の圧力が働きすぎ、逆に電荷制御剤等の内添剤が相互に凝集を生じ、分散性の低下につながり、クリーナプロセス時のかぶりの増加、画像濃度の低下、転写不良の発生を招く。特に下記で示すポリエステル樹脂に電荷制御剤としてサリチル酸金属錯体や、ベンジル酸金属錯体を使用した場合により顕著に発生する現象である。

【0100】本形態に好適に使用される結着樹脂は、アルコール成分とカルボン酸、カルボン酸エステル及びカルボン酸無水物等のカルボン酸成分との重縮合によって得られるポリエステル樹脂が好適に使用される。

【0101】2価カルボン酸又は低級アルキルエステルとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの脂肪族二塩基酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸などの脂肪族不飽和二塩基酸、及び無水フタル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族二塩基酸、及びこれらのメチルエステル、エチルエステル等を例示することが出来る。この中でコハク酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族二塩基酸及びそれらの低級アルキルエステルが好ましい。コハク酸とテレフタル酸、若しくはフタル酸とテレフタル酸とを組合わせた使用が好ましい。

【0102】3価以上のカルボン酸成分としては1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサトリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、エンポール三量体酸及びこれらの酸無水物、アルキル(炭素数1～12)エステル等が挙げられる。

【0103】2価アルコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4

ーブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、などのジオール、グレセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどのトリオール、及びそれらの混合物を例示することが出来る。この中でネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物が好ましい。

【0104】3価以上のアルコール成分としては、ソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0105】重合は公知の重縮合、溶液重縮合等を用いることが出来る。これによって耐塩ビマツ性やカラートナーの色材の色を損なうことなしに、良好なトナーを得ることができる。

【0106】多価カルボン酸と多価アルコールの使用割合は通常、カルボキシル基数に対する水酸基数の割合(OH/COOH)で0.8～1.4が一般的である。

【0107】樹脂及びトナーの分子量は、数種の単分散ポリスチレンを標準サンプルとするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によって測定された値である。

【0108】装置は、東ソー社製HPLC8120シリーズ、カラムはTSKgel super HM-H H4000/H3000/H2000(7.8mm径、150mm×3)、溶離液THF(テトラヒドロフラン)、流量0.6ml/min、試料濃度0.1%、注入量20μL、検出器RI、測定温度40℃、測定前処理は試料をTHFに溶解後0.45μmのフィルターでろ過しシリカ等の添加剤を除去した樹脂成分を測定する。測定条件は、対象試料の分子量分布が、数種の単分散ポリスチレン標準試料により得られる検量線における分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される条件である。

【0109】また、結着樹脂の軟化点は、島津製作所のフローテスタ(CFT500)により、1cm<sup>3</sup>の試料を昇温速度6℃/分で加熱しながらプランジャーにより1.96×10<sup>6</sup>N/m<sup>2</sup>の荷重を与え、直径1mm、長さ1mmのダイから押し出して、このプランジャーのピストンストロークと温度との関係における昇温温度特性との関係から、ピストンストロークが立上がり始める温度が流出開始温度(Tfb)、曲線の最低値と流出終

10

20

30

40

50

了点の差の1/2を求め、それと曲線の最低値を加えた点の位置における温度を1/2法における熔融温度(軟化点 $T_m$ )となる。

【0110】また樹脂のガラス転移点は示差走査熱量計を用い、100℃まで昇温し、その温度にて3分間放置した後、降温速度10K/minで室温まで冷却したサンプルを、昇温速度10K/minで昇温して熱履歴を測定した際に、ガラス転移点以下のベースラインの延長線とピークの立上がり部分からピークの頂点までの間での最大傾斜を示す接線との交点の温度を言う。

【0111】DSCによる吸熱ピークの融点は、島津製作所の示差熱量分析計DSC-50を使用した。5K/minで200℃まで昇温し、5分間保温10℃まで急冷後、15分間放置後5K/minで昇温させ、吸熱(融解)ピークから求めた。セルに投入するサンプル量は10mg±2mgとした。

【0112】高せん断力による混練により、より定着性現像性耐久性等の特性が向上する。

【0113】具体的は、異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する2本のロールを有し、一方のロール(RL1)のロール温度ともう一方のロール(RL2)のロール温度に温度差を設け、かつ前記ロール(RL1)と前記ロール(RL2)とを異なる周速で回転させて2本のロール間で混練処理することにより実現できる。さらには一方のロール(RL1)が前半部と後半部で温度差を有する構成とすることである。

【0114】そしてそのロールの温度設定及び温度勾配、回転数及び負荷電流の混練条件と結着樹脂の軟化点、定着助剤の融点、添加量を最適な条件で処理することにより向上する。

【0115】2本ロールの回転数比を1.1倍から2.5倍の範囲内で行うことにより混練時に適切なせん断力が生じ、結着樹脂の分子切断、着色剤等の内部添加剤の分散性が向上し、定着性、現像性が向上する。加熱して\*

$$Trj1 = (Tm + Tw + Sw \times k) / 2 \quad (k: 0.1 \sim 10)$$

【0119】kの値が小さいと巻付きが不良化して定着助剤の分散性が向上しない。kの値を大きくして処理するとせん断力作用が十分にかからず、透光性の低下、中間転写体へのフィルミング、クリーニング不良を誘発する。

【0120】またトナーを溶融し巻き付ける一方のロールにおいて、原料を供給する前半部(IN側)と混練された材料を取出す後半部(OUT側)とに温度差を設ける構成とする。IN側では供給された材料をローラに溶融巻付きさせるため温度を高め設定し、OUT側は温度を下げて材料にせん断力を与えて、樹脂の分子切断と定着助剤の分散性を向上させる。IN側からOUT側に搬送された材料が温度差を設けることは、IN側で結着※

$$Trj1 - Trk1 = Tw - Sw \times j \quad (j: 1 \sim 8)$$

【0122】jの値が大きいとOUT側でのせん断力が

\* トナーを溶融し巻き付ける側のロールの回転比を高くする構成である。1.1倍以下であると適切なせん断力が生じず、分散性が向上せず、透光性が悪化する。逆に2.5倍以上であると、生産性が急激に低下し、また分散性が向上せず、現像性の悪化を招く。

【0116】またこのときの2本のロールにかかる負荷電流値の比を1.25～10の範囲となるような条件で混練することで、適切なせん断力が加わりより内添剤の分散性が向上する。この範囲よりも小さいと分散性が向上せず、透光性が悪化する。また生産性も低下する。逆にこの範囲よりも大きいと、ローラにかかる負荷が大きくなりすぎ、超高分子量成分がより低分子量化しすぎるため、非オフセット性が低下し、オフセットが発生するようになる。

【0117】結着樹脂の軟化点よりも低い温度の定着助剤を添加した際、定着助剤の添加量を多くするほど、ロール温度を高くしなければ、ロールへの溶融巻付きが良好に行えない。通常低融点のものを添加することで、より低い温度により処理が可能となると考えられるが、離型作用が強く、ローラから離脱しやすくなる傾向にある。従って高温により処理を行う必要があるが、高温で処理すればせん断力が弱くなり定着助剤の分散性が低下する。逆に温度が低いと巻付きが不良化し、飛散や離脱が生じ、生産性が低下する。よってこのとき前半部のロール温度を $Trj1$ 、後半部のロール温度を $Trk1$ 、結着樹脂の軟化点(1/2法における熔融温度)を $Tm$ 、定着助剤のDSC法による融点を $Tw$ 、定着助剤の添加量を $Sw$ (結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比)とすると、(数6)の関係を満たすように処理することにより、ロールへの溶融巻付きが良好に行えたと共に、定着助剤の分散性を適切に行える。

【0118】

【数6】

※ 樹脂がある程度溶融され、定着助剤が樹脂中でばらされた状態にあり、それがOUT側の低温により強いせん断力を受け、分散性が均一なものとなる。また樹脂の分子切断も適切に行える。このときIN側のロール温度を $Trj1$ 、OUT側のロール温度を $Trk1$ 、結着樹脂の軟化点を $Tm$ 、定着助剤の添加量を $Sw$ (結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比)とすると、(数7)の関係を満たすように処理することにより、ロールへの溶融巻付きが良好に行えたと共に、定着助剤の分散性を適切に行える。

【0121】

【数7】

十分にかからず、定着助剤の分散性が向上しない。定着

時の透光性が低下し、現像ローラでの縦筋、かぶり、中間転写体でのクリーニング不良が生じる。jの値を小さくして処理すると溶融膜のローラからの浮状態が発生し、逆にせん断力作用が十分にかからず、透光性の低下、中間転写体へのフィルミング、クリーニング不良を誘発する。

【0123】また加熱されたロール表面にトナーの溶融膜が形成された後、ロールの加熱温度を下げることで、混練のせん断力が溶融された状態でより強固なものとなる。この時の低下させる温度幅は大きすぎるとロール上でトナーの溶融層が剥離し、飛散するようになる。よって10℃以上で、結着樹脂の軟化点よりも50℃低い温度までの範囲が適当である。

【0124】さらに、2本のロールに原料を投入するのであるが、投入に材料が飛散し舞上る現象が避けられない。特に比重の軽い電荷制御剤が特に舞上りやすい。この舞上った材料は局所集塵等で集塵しないと周辺の機器を汚染し、トナーのコンタミを生じてしまう。そのためこの原料投入に工夫が必要となる。本構成では、トナー構成材料を原料供給フィードから2本のロール間に投入する際、原料フィードを冷却側のロール(RL2)側から挿入し、投入箇所を加熱側のロール(RL1)と前記ロール(RL2)の最近接点から前記ロール(RL1)の回転方向と逆方向に20°～80°までの範囲内でロール(RL1)の表面上に落下させることにした。

【0125】以上の状態で処理することにより、混練時の高分子量の分子切断を適当な状態で行え、又内添剤特に顔料と電荷制御剤を均一に混練分散することができ、特にカラートナーでの透光性とオイルを使用しない定着において耐オフセット性の両立を実現させることが出来る。

【0126】さらにより分散の均一性を高められ、高転写性、現像性を向上させることが可能となる。また高温高湿下、低温低湿下での特性を安定化させることが出来る。

【0127】また本形態の現像プロセスにおいては、弾性又は剛性の現像ローラ上にゴムや金属等の弾性ブレード等を一定の圧力により接触させ、トナーの薄層を形成して感光体と接触又は非接触により現像する構成である。一成分現像法としては、ウレタン樹脂からなるスポンジ系の供給ローラとシリコン樹脂又はウレタン樹脂からなる現像ローラを一定の食い込み量により接触させ、供給ローラから現像ローラにトナーを供給し、現像ローラ上に弾性体のゴムや金属ステンレスのドクターブレードを接触して、または金属性のローラを現像ローラとアゲインスト(同方向)に回転接触して、トナーの薄層を形成し、それを感光体と接触または非接触にて直流または交流印可してトナー像を形成する現像法が好適に使用される。

【0128】このとき供給ローラと現像ローラは同方向

に回転させ、現像ローラと供給ローラの周速を1:1～0.8:0.2の割合で現像ローラを早くする構成とする。また現像ローラは感光体表面に $9.8 \times 10^2 \sim 9.8 \times 10^4$  (N/m<sup>2</sup>)の圧力で圧接して感光体上の静電潜像が現像される。また弾性ブレードは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$  (N/m<sup>2</sup>)の圧力で現像ローラ上に圧接してトナー層が形成される。

【0129】さらに、トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを、現像ローラに対し一定の食い込み量0.1～1mmで、現像ローラと接触させる構成が取られる。

【0130】トナー溜めから供給されるトナーの供給量を現像ローラ上へ搬送する際の現像ローラ上のトナー搬送量を一定量に制御するため、ウレタン樹脂等からなるスポンジ状の供給ローラを現像ローラと接触させて具備する構成が取られる。これはトナーの搬送量を一定量に規制するために有効な手段である。

【0131】しかし、この構成においては、長期使用していると現像ローラ上での傷や、ブレードに異物の付着により画像上に縦筋が生じる画像不良が発生しやすい。特にカラー定着性を向上させるために、低軟化性の結着樹脂の使用や、低融点離型剤を添加したトナーではより顕著に発生する。

【0132】また、長期連続使用中に現像ローラ上のトナーの搬送量が低下したり、べた黒画像を取った場合に画像後半部の濃度が部分的に低下するベタ追従性不良が発生しやすい。現像ローラ上のトナーの帯電量を吸引式により測定すると帯電量が大きく低下していることが分かった。さらに追求すると供給ローラ部のトナーの帯電量が大きく増加しており、つまり画像濃度の低下はトナーの帯電量が低下しているのではなくて、現像ローラに供給される前の供給ローラ部においてチャージアップしており供給ローラから現像ローラへの供給能力が低下したためである。よってトナーの飛散を防ぎながら画像濃度を確保できる構成が必要になる。ドクターブレードの圧接力を高めてトナーの帯電能力を上げる構成も有効であるが、トナーの融着を招きやすく現像ローラに傷を生じさせる。

【0133】そこで、一定の分子量特性を有する結着樹脂に炭素数5～62の長鎖アルキルアルコールと不飽和多価カルボン酸と炭化水素系ワックスとの反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤を添加する本形態のトナー構成とすることにより、定着特性を犠牲にすることなく、現像ローラ上の縦筋の発生、ベタ追従性不良、トナーの融着を防止することができることを見出した。

【0134】これは樹脂中での均一分散が可能となり、

帯電分布が安定化し供給ローラでのトナーの過帯電を抑えると共に、連続使用時の画像濃度を安定化でき、またべた追随性も良好なものとなる。均一分散によりトナーの流動性が維持でき現像ローラ上でのトナーの搬送状態をスムーズなものとし、搬送状態を常に安定化できる効果がある。特に高湿下での搬送状態の安定化に効果が大い。このときの現像ローラ上のトナーの吸引式ファデーケージ法によるトナーの帯電量が $-5 \sim -45 \mu\text{C/g}$ であることが好ましい。 $-5 \mu\text{C/g}$ 以下であるとトナー飛散が増大する。 $-45 \mu\text{C/g}$ 以上となると画像濃度が出にくい。

【0135】また、本形態において、感光体の表面に形成されたトナー画像を、感光体の表面に無端状の中間転写体の表面を当接させて当該表面にトナー画像を転写させる一次転写プロセスが複数回繰り返し実行され、この後、この一次転写プロセスの複数回の繰り返し実行により中間転写体の表面に形成された重複転写トナー画像を複写用紙等の転写材に一括転写させる2次転写プロセスが実行されるよう構成された転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。この時感光体と中間転写体は $9.8 \times 10^2 \sim 2 \times 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)}$ の圧力で圧接して感光体上のトナーが転写される。また中間転写体表面に形成されたトナー像は中間転写体の表面を転写部材が記録紙を介して $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^5 \text{ (N/m}^2\text{)}$ の圧力で押圧して記録材上にトナーが転写される。

【0136】このとき、2次転写時に転写材に転写されずに残留するトナーをクリーニング除去することが必要であり、バイアスを印可したローラや、ファープラシ等が使用される。このときトナーがクリーニングされにくいと、中間転写体との接触によりトナーがフィルミングを生じてしまう。またローラにより除去されたトナーをこのローラから金属プレートによりスクレープする際にその金属プレートに融着し、スクレープ不良が生じてしまう。特にカラー画像の光沢性、高透光性のカラー定着性を向上させるために、低軟化性の結着樹脂の使用や、低融点離型剤を添加したトナーではより顕著に発生し易くなる。

【0137】そこで、本形態のトナーの結着樹脂、定着助剤、混練工法の使用により、トナーの帯電性の安定化が得られ、均一な帯電性を有し、地カブリが少なく転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。クリーニング性においては、樹脂中の均一分散性の向上、良好な帯電性、材料の有する離型性のため、クリーニング性を良好なものとし、フィルミング、スクレープ不良を回避できる。

【0138】また、本形態において、回転する感光体とそれぞれ色の異なるトナーを有する現像手段とを備え前記感光体上にそれぞれ異なった色のトナー像を形成する複数の移動可能な像形成ユニットを円環状に配置した像形成ユニット群から構成され、像形成ユニット群全体を

回転移動させ、感光体上に形成した異なる色のトナー像を転写材上に位置を合わせて重ねて転写してカラー像を形成するカラー電子写真装置に好適に使用される。

【0139】像形成ユニットは感光体や現像ローラが自転しながら、ユニット全体が公転する構成のため、現像器内ではトナーが一時的に現像ローラや供給ローラとも接触、離脱する状況が発生し、現像初期に於いて帯電の立ち上がり性が悪いと、地カブリの原因となる。

【0140】また、像形成ユニットが回転することによりトナーが上下に激しく移動するためシール部分からのトナーのこぼれが発生しやすく、そのためシール部分ではよりシールを強化する必要がある、融着現象が発生し、それが塊となって黒筋、白筋の画像ノイズの原因となる。

【0141】また、感光体上からクリーニングされ、感光体上から回収された廃トナーが再度感光体に繰り返し付着離脱する状況が必ず発生する。その廃トナーが感光体と再度繰り返し接触、離脱することで感光体へのフィルミングが著しく発生しやすくなり、感光体の寿命低下の要因となる。

【0142】そこで、本形態のトナーの結着樹脂、定着助剤、混練工法の使用により、トナーの帯電の立ち上がり性が安定化し、均一な帯電性を有し、現像初期の地カブリ発生を抑えることができる。樹脂中での均一分散性の向上、良好な帯電性、材料の有する離型性のため、像形成ユニットでの、融着現象や黒筋、白筋の画像ノイズの発生はみられない。また廃トナーが感光体と再度繰り返し接触離脱による感光体へのフィルミングの発生は防止可能である。

【0143】また、本形態では、像担持体と導電性弾性ローラとの間に転写材を挿通させ、前記導電性弾性ローラに転写バイアス電圧を付与することにより前記像担持体上にあるトナー画像を静電気力で転写材に転写するトナー転写システムを具備する電子写真装置に好適に使用される。これは、かかるトナー転写システムは、接触転写であることから、電気力以外の機械力が転写に作用して、本来転写されるべきでない感光体表面に付着した逆極性トナーが転写されたり、通紙していない状態で感光体表面に付着したトナーが転写ローラ表面を汚染し、転写紙裏面を汚染させてしまうことがあるものである。

【0144】そこで、本形態のトナーの結着樹脂、定着助剤、混練工法の使用により、トナーの凝集を抑え、過帯電を防止し、帯電性の安定化が得られ、転写時の中抜けを防止できるとともに高転写効率を得ることが可能となる。また転写体や、感光体へのフィルミングの発生を防止でき、また転写紙の不要トナー粒子による汚染を防止することができる。また、転写ローラ表面上の傷やフィルミングも防止でき、画像欠陥も防止することができる。

【0145】また、本形態では、転写プロセス後に感光

10

20

30

40

50

体上に残留したトナーをクリーニングにより回収するクリーニングプロセス工程を有さず、次の帯電、露光、現像プロセスを行うクリーナーレスプロセスを基本構成とする電子写真装置に好適に使用される。

【0146】本形態のトナーの結着樹脂、定着助剤、混練工法の使用により、トナーの凝集を抑え、過帯電を防止し、帯電性の安定化が得られ、高転写効率を得ることが可能となる。また樹脂中での均一分散性の向上、良好な帯電性、材料の有する離型性により、非画像部に残留したトナーの現像での回収が良好に行える。そのため、非画像部の前の画像パターンが残る現像メモリーも発生

もない。

【0147】また、本形態では、トナーを定着する手段にベルト式の定着媒体を使用する構成の定着プロセスを具備する電子写真装置に好適に使用される。そのベルトとしては耐熱性と変形自在性とを有するニッケル電鍍ベルトやポリイミドベルトの耐熱ベルトが用いられる。離形性を向上するために表面層としてシリコーンゴム、フッ素ゴム、フッ素樹脂を用いる構成である。これらの定着ベルトにおいてはこれまでは離型オイルを塗布してオフセットを防止してきた。オイルを使用せずに離型性を有するトナーにより、離型オイルを塗布する必要はなくなった。しかし離型オイルを塗布しないと帯電しやすく、未定着のトナー像がベルトと近接すると帯電の影響により、トナー飛びが生じる場合がある。特に低温低湿下において発生しやすい。またトナーが高温オフセット防止のため一定以上の高分子量成分を付加し、ある程度の弾性要素を持たせたとき、トナーの細い縦線のパターンを描いた紙が曲率の大きいベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていられる先端オフセットが生じる場合がある。また従来の剛性の定着ローラと比べて弾性体のベルト式では、オイルレスにより傷による寿命低下が問題となる。

【0148】そこで、本形態のトナーの結着樹脂、定着助剤、混練工法の使用により、オイルを使用せずともオフセットの発生を防止でき、カラー高透光性を得ることができる。またトナーの過帯電性を抑制できベルトとの帯電作用によるトナーの飛びを抑えられる。またベルトからの隔離時に先端部がベルトに持っていられるオフセットトナーの分子量分布と滑性の効果により防止することが可能となる。

【0149】また本形態ではトナーの電荷制御の目的で結着樹脂に電荷制御剤を配合する。好ましい材料としてはサリチル酸金属塩又は金属錯体、ベンジル酸誘導体の金属錯体、フェニルボレイト4級アンモニウム塩が好適に使用される。金属は亜鉛、ニッケル、銅、クロムが好適である。添加量は結着樹脂100重量部に対し、0.5～5重量部が好ましい。より好ましくは1～4重量部、さらに好ましくは3～4重量部である。

【0150】本形態に使用される顔料としては、カーボ

ンブラック、鉄黒、グラファイト、ニグロシン、アゾ染料の金属錯体、C. I. ピグメント・イエロー1, 3, 74, 97, 98等のアセト酢酸アリールアミド系モノアゾ黄色顔料、C. I. ピグメント・イエロー12, 13, 14, 17等のアセト酢酸アリールアミド系ジスアゾ黄色顔料、C. I. ソルベントイエロー19, 77, 79、C. I. ディスパーズ・イエロー164、C. I. ピグメント・レッド48, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 81, 122, 5等の赤色顔料、C. I. ソルベント・レッド49, 52, 58, 8等の赤色染料、C. I. ピグメント・ブルー15:3等のフタロシアニン及びその誘導体の青色染料が1種又は2種類以上で配合される。添加量は結着樹脂100重量部に対し、3～8重量部が好ましい。

【0151】さらに、トナーの体積平均粒径は3～11 $\mu\text{m}$ で、好ましくは3～9 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～6 $\mu\text{m}$ である。11 $\mu\text{m}$ より大きいと、解像度が低下し高画質が得られず、3 $\mu\text{m}$ より小さいと、トナーの凝集が強くなり地カブリが増大する。

【0152】定着助剤の体積平均粒径は1～10 $\mu\text{m}$ で、好ましくは2～8 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは2～5 $\mu\text{m}$ である。

【0153】またトナーの体積粒径分布の変動係数が15～35%、個数粒径分布の変動係数が20～40%であることが好ましい。より好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15～30%、個数粒径分布の変動係数が20～35%、さらに好ましくは、体積粒径分布の変動係数が15～25%、個数粒径分布の変動係数が20～30%である。

【0154】変動係数とはトナーの粒径における標準偏差を平均粒径で割ったものである。コールターカウンタ（コールター社）を使用して測定した粒子径をもとにしたものである。標準偏差は、 $n$ 個の粒子系の測定を行なった時の、各測定値の平均値からの差の2乗を $(n-1)$ で割った値の平方根であらわされる。

【0155】つまり変動係数とは粒度分布の広がり具合をあわらしたもので、体積粒径分布の変動係数が15%未満、又は個数粒径分布の変動係数が20%未満となると、生産的に困難であり、コストアップの要因となる。体積粒径分布の変動係数が35%より大、または個数粒径分布の変動係数が40%より大きくなると、粒度分布がブロードとなるとトナーの凝集性が強くなり、感光体へのフィルミングが発生しやすくなる。

【0156】トナーは予備混合処理、熔融混練処理、粉碎分級処理、外添処理の工程を経て作成される。

【0157】予備混合処理は、結着樹脂とこれに分散させるべき添加剤を攪拌羽根を具備したミキサなどにより均一分散する処理である。ミキサとしては、スーパーミキサ（川田製作所製）、ヘンシェルミキサ（三井三池工業製）、PSミキサ（神鋼パンテック製）、レーディゲ

10

20

30

40

50

ミキサ等の公知のミキサを使用する。

【0158】図3にトナー溶融混練処理の概略斜視図を、図4に平面図、図5に正面図、図6に側面図を示す。601は原料の供給機、602はロール(RL1)、603はロール(RL2)、604はロール(RL1)上に巻きついたトナーの溶融膜、602-1はロール(RL1)の前半部(原料の搬送方向の上流部)、602-2はロール(RL2)の後半部(原料の搬送方向の下流部)、605はロール(RL1)の前半部602-1を加熱するための熱媒体の流入口、606はロール(RL1)の前半部602-1を加熱した熱媒体の流出口、607はロール(RL1)の後半部602-2を加熱するための熱媒体の流入口、608はロール(RL1)の後半部602-2を加熱した熱媒体の流出口、609はロール(RL2)603を加熱又は冷却するための熱媒体の流入口、610はロール(RL2)603を加熱又は冷却した熱媒体の流出口、611はロール表面のスパイラル状の溝で深さは2~10mm程度、612はロール間で形成されるトナー溜りである。定量供給機から原料はロール(RL1)602-1側の端部から投入される。ロール(RL1)602-1の熱とロール(RL2)603との圧縮せん断力により樹脂が溶融し、ロール(RL1)の前半部602-1に巻付くようになる。その状態がロール(RL1)の後半部602-2の端部にまで広がり、ロール(RL1)の前半部602-1よりも低い温度で加熱されたロール(RL2)の\*

\*後半部602-2から剥離される。なお、上記処理の間、ロール603は室温以下に冷却されている。ロール(RL1)602とロール(RL2)603のクリアランスは0.1~1.0mmである。原料投入量は10kg/hで処理した。

【0159】得られたトナー塊を、カッターミルなどで粗粉碎し、その後ジェットミル粉碎(例えばIDS粉碎機、日本ニューマテック工業)などで細かく粉碎し、さらに必要に応じて気流式分級機で微粉粒子をカットして、所望の粒度分布のトナー粒子(トナー母体粒子)を得るものである。そして分級処理により3~6 $\mu$ mの範囲の体積平均粒子径を有するトナー粒子(トナー母体粒子)を所得する。

【0160】外添処理は、前記分級により得られたトナー粒子(トナー母体粒子)にシリカなどの外添剤を混合する処理である。これにはヘンシェルミキサ、スーパーミキサなどの公知のミキサが使用される。

【0161】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0162】(表1)に実施例で使用する結着樹脂の特性を示す。樹脂はビスフェノールAプロピルオキシド付加物、テレフタル酸、トリメリット酸、コハク酸、フマル酸を主成分としたポリエステル樹脂を使用し、配合比、重合条件により熱特性を変えた樹脂を使用した。

【0163】

【表1】

樹脂	PES-1	PES-2	PES-3	PES-4	pes-5
Mn( $\times 10^4$ )	0.32	0.59	0.52	0.32	0.23
Mwf( $\times 10^4$ )	6.40	5.91	4.40	2.10	1.40
Mzf( $\times 10^4$ )	97.50	40.50	31.00	26.50	7.40
Wmf=Mwf/Mnf	20.00	10.02	8.46	6.56	6.09
Wzf=Mzf/Mnf	304.69	68.64	59.62	82.81	32.17
Tg	58.00	55.50	57.30	57.30	54.00
Tm	119.00	105.00	110.80	107.50	100.00
Tfb	100.00	90.00	95.00	96.20	85.00
AV	15	25	15	18	2

【0164】Mnfは結着樹脂の数平均分子量、Mwfは結着樹脂の重量平均分子量、Wmfは重量平均分子量Mwfと数平均分子量Mnfとの比Mwf/Mnf、Wzfは結着樹脂のZ平均分子量Mzfと数平均分子量Mnfの比Mzf/Mnf、AVは樹脂酸価を示す。

【0165】(表2)に本実施例で使用する定着助剤を示す。

【0166】

【表2】

39

40

定着助剤		融点 Tw (°C)	酸価	針入度
WF-1	ポリエチレンワックス／無水マレイン酸 ／炭素数50末端アルコール型ワックス ／ターシャリーブチルパーオキシイソプロピルモノカルボネート :100/15/10/5重量部	98	45	1
WF-2	フィッシュアトロブッシュワックス／無水マレイン酸 ／1-オクタノール ／ジクミルパーオキシド:100/20/10/5重量部	120	58	1

【0167】(表3)に本実施例で使用する電荷制御剤  
を示す。 \* 【0168】  
\* 【表3】

素材No.	組成	材料
CCA1	Cr含金アゾ染料	S34(オリエント化学社製)
CCA2	サリチル酸誘導体の金属塩	E-81(オリエント化学社製)
CCA3	ベンジル酸誘導体の金属塩	LR-147(日本カーリット社製)

【0169】(表4)に本実施例で使用する外添剤シリ  
カを示す。シリカの帯電量はノンコートフェライトキ  
ャリアとの摩擦帯電のブローオフ法により測定したもの  
である。25℃45%RHの環境下で、100mlのポリ  
エチレン容器にキャリア50gとシリカ等0.1gを  
混合し、縦回転にて100min<sup>-1</sup>の速度で5分、30  
分間攪拌した後、0.3g採取し、窒素ガス1.96×  
10<sup>4</sup>(Pa)で60secブローした。

【0170】正帯電性では5分間攪拌後の5分値が+1  
00～+800μC/gで、30分間攪拌後の30分の  
値が+50～+400μC/gであることが好ましい。※30

20※30分値での帯電量が5分値での帯電量の40%以上を  
維持しているシリカが好ましい。低下率が大きいと長期  
連続使用中での帯電量の変化が大きく、一定の画像を維  
持できなくなる。

【0171】負帯電性では5分値が-100～-800  
μC/gで、30分の値が-50～-400μC/gで  
あることが好ましい。高い帯電量のシリカでは少量の添  
加量で機能を発揮できる。

【0172】  
【表4】

無機 微粉末	材料	BET値 (m <sup>2</sup> /g)	5分値	30分値	5分値／ 30分値
SG-1	アミノ変性シリコンオイルで 処理したシリカ	200	740	350	47.30
SG-2	ジメチルシリコンオイルで 処理したシリカ	100	-300	-200	66.67

【0173】(表5)に本実施例で使用する顔料を示  
す。 ★ 【0174】  
★ 【表5】

素材No.	組成
CM	マゼンタ顔料:ピグメント・レッド57:1
CC	シアン顔料:ピグメント・ブルー15:3
CY	イエロー顔料:ピグメント・イエロー12
BK	カーボンブラックMA100A(三菱化学社製)

【0175】(表6)(表7)に本実施例での混練条件  
を示す。

【0176】Trj1(°C)はロール(RL1)の前半  
部の加熱温度、Trk1(°C)はロール(RL1)の後 50

半部の加熱温度、Tr2(°C)ロール(RL2)の加熱  
温度、Trj2(°C)はロール(RL1)の前半部のト  
ナー溶解層が形成された後、ロール(RL1)の前半部  
のロール温度を変動させたときの温度、Rw1はロール

(RL1) の回転数、Rw2 はロール (RL2) の回転数、ロール (RL1) の回転時の負荷電流値を Dr1、ロール (RL2) の負荷電流値を Dr2 と示している。\*

\* 【0177】

【表6】

混練条件	結着樹脂	Tm (°C)	定着助剤	Tw (°C)	Sw (部)	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Trk1 (°C)
Q-1	PES-1	119.0	WF-1	98	8	149	100	82
Q-2	PES-2	105.0	WF-2	120	10	153	110	110
Q-3	PES-3	110.8	WF-1	98	6	122	85	74
Q-4	PES-4	107.5	WF-2	120	8	130	95	96
q-5	PES-5	100.0				100.0	100	100

【0178】

※ ※ 【表7】

混練条件	Tr2 (°C)	Rw1 (min <sup>-1</sup> )	Rw2 (min <sup>-1</sup> )	Rw1 /Rw2	Dr1 (A)	Dr2 (A)	Dr1 /Dr2
Q-1	20	95.0	50.0	1.9	29.2	12.1	2.4
Q-2	8	95.0	65.0	1.5	31.0	16.5	1.9
Q-3	20	75.0	50.0	1.5	25.2	12.5	2.0
Q-4	6	80.0	40.0	2.0	24.9	10.0	2.5
q-5	20	60.0	60.0	1.0	19.0	17.0	1.1

【0179】 (表8) に本実施例に本実施例で使したトナー材料組成を示す。

【0180】

【表8】



トナー	結着樹脂	電荷制御剤	顔料	シリカA	シリカB	混練条件	定着助剤
TM1	PES1	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-1	WF-1
TM2	PES2	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.0)	SG2(0.5)	Q-2	WF-2
TM3	PES3	CCA2(4)	CM(5)	SG1(0.8)	SG2(0.6)	Q-3	WF-1
TM4	PES4	CCA2(3) +CCA3(2)	CM(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-4	WF-2
tm5	pes5	CCA2(2)	CM(5)		SG2(0.4)	q-5	
TY1	PES1	CCA3(5)	CY(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-1	WF-1
TY2	PES2	CCA3(5)	CY(5)	SG1(1.0)	SG2(0.5)	Q-2	WF-2
TY3	PES3	CCA2(3)	CY(5)	SG1(0.8)	SG2(0.6)	Q-3	WF-1
TY4	PES4	CCA2(3) +CCA3(2)	CY(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-4	WF-2
ty5	pes5	CCA2(3)	CY(5)		SG2(0.4)	q-5	
TC1	PES1	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-1	WF-1
TC2	PES2	CCA2(3)	CM(5)	SG1(1.0)	SG2(0.5)	Q-2	WF-2
TC3	PES3	CCA2(3)	CM(5)	SG1(0.8)	SG2(0.6)	Q-3	WF-1
TC4	PES4	CCA2(3) +CCA3(2)	CM(5)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-4	WF-2
to5	pes5	CCA2(3)	CM(5)		SG2(0.4)	q-5	
TB1	PES1	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-1	WF-1
TB2	PES2	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1.0)	SG2(0.5)	Q-2	WF-2
TB3	PES3	CCA1(2)	BK(8)	SG1(0.8)	SG2(0.6)	Q-3	WF-1
TB4	PES4	CCA1(2)	BK(8)	SG1(1.2)	SG2(0.8)	Q-4	WF-2
tb5	pes5	CCA1(2)	BK(8)		SG2(0.4)	q-5	

【0181】それぞれのトナーの重量平均粒径は6～7 μm、体積粒径分布の変動係数が20～25%、個数粒径分布の変動係数が25～30%となるように試作した。

【0182】顔料、電荷制御剤、定着助剤の配合量比は結着樹脂100重量部に対する配合量（重量部）比を括弧内に示す。外添剤シリカはトナー母体100重量部に対する配合量（重量部）を示している。外添処理はFM20Bにおいて、攪拌羽根ZOS0型、回転数2000rpm、処理時間5min、投入量1kgで行った。

【0183】（表9）（表10）（表11）に本実施例で混練処理を施した後のトナーの分子量特性を示す。トナーはマゼンタトナーのTMトナーで評価した。イエロー、シアン、ブラックトナーでも同様な結果になる。M

nvはトナーの数平均分子量、Mwvはトナーの重量平均分子量、Wmvはトナーの重量平均分子量Mwvと数平均分子量Mnvの比Mwv/Mnv、WzvはトナーのZ平均分子量Mzvと数平均分子量Mnvの比Mzv/Mnvを示す。

【0184】MLは分子量分布において低分子量側の分子量極大ピーク値を、MHは高分子量側の分子量極大ピーク値を、MVは分子量極小ピーク値を示す。SmはHb/Haを、Snは(Hb-La)/(Ha-La)、SK1はM10/M90、SK2は(M10-M90)/M90を示す。

【0185】

【表9】

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	tm-5
Mnv( $\times 10^4$ )	0.36	0.64	0.50	0.33	0.24
Mwv( $\times 10^4$ )	2.90	3.74	2.80	1.70	1.20
Mzv( $\times 10^4$ )	11.30	11.80	9.40	7.70	4.90
Wmv=Mwv/Mnv	8.06	5.84	5.60	5.15	5.00
Wzv=Mzv/Mnv	31.39	18.44	18.80	23.33	20.42

【0186】

\* \* 【表10】

トナー	TM-1	TM-2	TM-3	TM-4	tm-5
Mwf/Mwv	2.21	1.58	1.57	1.24	1.17
Mzf/Mzv	8.63	3.43	3.30	3.44	1.51
Wmf/Wmv	2.48	1.71	1.51	1.27	1.22
Wzf/Wzv	9.71	3.72	3.17	3.55	1.58

【0187】

※ ※ 【表11】

トナー	TM-1	TM-3	TM-4	TM-5	tm-7
ML	0.70	1.00	0.88	0.58	0.48
MH	13.10	9.00	9.20	10.00	8.90
MV	8.80	5.50	5.00	7.00	5.80
Sm	0.40	0.73	0.48	0.20	
Sn	0.17	0.18	0.04		
SK1	2.25	1.58	2.04	2.2	
SK2	1.25	0.58	1.04	1.21	

【0188】また図9~14に分子量分布特性を示す。

【0189】図9a、図9bはそれぞれ結着樹脂PES-1、トナーTM-1の分子量分布特性、図10a、図10bはそれぞれ結着樹脂PES-2、トナーTM-2の分子量分布特性、図11a、図11bはそれぞれ結着樹脂PES-3、トナーTM-3の分子量分布特性、図12a、図12bはそれぞれ結着樹脂PES-4、トナーTM-4の分子量分布特性、図13a、図13bはそれぞれ結着樹脂pes-5、トナーtm-5の分子量分布特性を示す。

【0190】結着樹脂PES-1では $3 \times 10^4$ 以上の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で1%以上有している。同様にPES-2、3、4も $3 \times 10^4$

$0^4$ 以上の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以上存在している。また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分を結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で1%以上有している。しかしpes-5では $3 \times 10^4$ 以上の高分子量成分の存在は結着樹脂分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、また $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$ の高分子量成分は存在しない。

【0191】混練によりトナーではそれが分子切断され、高分子成分側にピーク又はショルダーとなって現れていることが分かる。つまり透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高分子側に急峻な傾きとなってあらわれ、これが透光性を阻害せずに耐オフセット性を維持させている要因である。トナーTM-1では $3 \times 10^5$ 以上の高分子量成分量はトナー分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量

成分はほとんど含有していない。同様にTM-2、3、4も $3 \times 10^5$ 以上の高分子量成分はトナー分子量分布全体に対し面積比で5%以下であり、 $1 \times 10^6$ 以上の高分子量成分はほとんど含有していない。

【0192】また図14に分子量分布特性を示す。図中の太線はトナーTM-3の分子量分布特性を示す。高分子成分側に急峻なピークとなって現れている。これは結着樹脂PES3の高分子量成分が、混練により分子切断され、高分子成分側に急峻なピークとなって現れたためである。

【0193】その高分子側の急峻な分布のピーク高さを100%としたとき、極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線、すなわちこの領域における分子量分布曲線の傾きが負となる部位、つまり分布曲線の右側の部位において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを100%とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10としている。ここで、M10/M90の値（分子量分布曲線の傾き）は、超高分子量成分の分子切断の状態を定量化できるものである。M10/M90の値が小さいということは分子量分布曲線の傾きが急峻であり、透光性を阻害している成分が切断によりなくなり、高透光性を有するわけである。さらには、この高分子側に現れるピークが耐オフセット性に寄与しているわけである。

【0194】（実施例1）図1は本実施例で使用したフルカラー画像形成用の電子写真装置の構成を示す断面図である。図1において、1はカラー電子写真プリンタの外装筐で、図中の右端面側が前面である。1Aはプリンタ前面板であり、この前面板1Aはプリンタ外装筐1に対して下辺側のヒンジ軸1Bを中心に点線表示のように倒し開き操作、実線表示のように起こし閉じ操作自由である。プリンタ内に対する中間転写ベルトユニット2の着脱操作や紙詰まり時などのプリンタ内部点検保守等は前面板1Aを倒し開いてプリンタ内部を大きく解放することにより行われる。この中間転写ベルトユニット2の着脱動作は、感光体の回転軸母線方向に対し垂直方向になるように設計されている。

【0195】中間転写ベルトユニット2の構成を図2に示す。中間転写ベルトユニット2はユニットハウジング2aに、中間転写ベルト3、導電性弾性体よりなる第1転写ローラ4、アルミローラよりなる第2転写ローラ5、中間転写ベルト3の張力を調整するテンションローラ6、中間転写ベルト3上に残ったトナー像をクリーニングするベルトクリーナローラ7、クリーナローラ7上に回収したトナーをかきおとすスクレーパ8、回収したトナーを溜めおく廃トナー溜め9aおよび9b、中間転写ベルト3の位置を検出する位置検出器10を内包している。この中間転写ベルトユニット2は、図1に示されて

いるように、プリンタ前面板1Aを点線のように倒し開いてプリンタ外装筐1内の所定の収納部に対して着脱自在である。

【0196】中間転写ベルト3は、絶縁性樹脂中に導電性のフィラーを混練して押出機にてフィルム化して用いる。本実施例では、絶縁性樹脂としてポリカーボネート樹脂（たとえば三菱ガス化学製、ユーピロンZ300）95重量部に、導電性カーボン（たとえばケッチェンブラック）5重量部を加えてフィルム化したものを用いた。また、表面に弗素樹脂をコートした。フィルムの厚みは約 $350 \mu\text{m}$ 、抵抗は約 $10^7 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ である。ここで、中間転写ベルト3としてポリカーボネート樹脂に導電性フィラーを混練し、これをフィルム化したものを用いているのは、中間転写ベルト3の長期使用による弛みや、電荷の蓄積を有効に防止できるようにするためであり、また、表面を弗素樹脂でコートしているのは、長期使用による中間転写ベルト表面へのトナーフィリングを有効に防止できるようにするためである。

【0197】この中間転写ベルト3を、厚さ $100 \mu\text{m}$ のエンドレスベルト状の半導電性のウレタンを基材としたフィルムよりなり、周囲に $10^6 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗を有するように低抵抗処理をしたウレタンフォームを成形した第1転写ローラ4、第2転写ローラ5およびテンションローラ6に巻回し、矢印方向に移動可能に構成する。ここで、中間転写ベルト3の周長は、最大用紙サイズであるA4用紙の長手方向の長さ（ $298 \text{mm}$ ）に、後述する感光体ドラム（直径 $30 \text{mm}$ ）の周長の半分より若干長い長さ（ $62 \text{mm}$ ）を足した $360 \text{mm}$ に設定している。

【0198】中間転写ベルトユニット2がプリンタ本体に装着されたときには、第1転写ローラ4は、中間転写ベルト3を介して感光体11（図2に図示）に約 $9.8 \times 10^4 (\text{N}/\text{m}^2)$ の力で圧接され、また、第2転写ローラ5は、中間転写ベルト3を介して上記の第1転写ローラ4と同様の構成の第3転写ローラ12（図2に図示）に圧接される。この第3転写ローラ12は中間転写ベルト3に従動回転可能に構成している。

【0199】クリーナローラ7は、中間転写ベルト3を清掃するベルトクリーナ部のローラである。これは、金属性のローラにトナーを静電的に吸引する交流電圧を印加する構成である。なお、このクリーナローラ7はゴムブレードや電圧を印加した導電性ファークラシであってもよい。

【0200】図1において、プリンタ中央には黒、シアン、マゼンタ、イエロの各色用の4組の扇型をした像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cが像形成ユニット群18を構成し、図のように円環状に配置されている。各像形成ユニット17Bk、17Y、17M、17Cは、プリンタ上面板1Cをヒンジ軸1Dを中心に開いて像形成ユニット群18の所定の位置に着脱自在で

ある。像形成ユニット 17Bk、17Y、17M、17C はプリンタ内に正規に装着されることにより、像形成ユニット側とプリンタ側の両者側の機械的駆動系統・電気回路系統が相互カップリング部材（不図示）を介して結合して機械的・電氣的に一体化する。

【0201】円環状に配置されている像形成ユニット 17Bk、17C、17M、17Y は支持体（図示せず）に支持されており、全体として移動手段である移動モータ 19 に駆動され、固定されて回転しない円筒状の軸 20 の周りに回転移動可能に構成されている。各像形成ユニットは、回転移動によって順次前述の中間転写ベルト 3 を支持する第 2 転写ローラ 4 に対向した像形成位置 21 に位置することができる。像形成位置 21 は信号光 22 による露光位置でもある。

【0202】各像形成ユニット 17Bk、17C、17M、17Y は、中に入れた現像剤を除きそれぞれ同じ構成部材よりなるので、説明を簡略化するため黒用の像形成ユニット 17Bk について説明し、他色用のユニットの説明については省略する。

【0203】図 3 に像形成ユニットを示す。11 は感光体、30 は JIS-A 硬度 60° のシリコンゴムよりなる  $\phi 18\text{mm}$  の現像ローラで、感光体に 21N の力で圧接され、矢印の方向に回転する。31 は  $\phi 14\text{mm}$  のウレタンスポンジよりなる供給ローラで、トナーホッパー内のトナーを現像ローラに供給する。32 は金属製のブレードで現像ローラ上にトナーの層を形成する。33 は電源で 230V の直流と、500pp (1kHz) の交流電圧が印可される。24 はエピクロルヒドリンゴムよりなる  $\phi 12\text{mm}$  の帯電ローラで直流バイアス  $-1\text{kV}$  が印加される。感光体表面を  $-450\text{V}$  に帯電する。26 は現像剤溜め、34 はクリーナ、27 は廃トナー、28 Bk はブラックトナーである。

【0204】図 1 の 35 はプリンタ外装筐 1 内の下側に配設したレーザビームスキャナ部であり、図示しない半導体レーザ、スキャナモータ 35a、ポリゴンミラー 35b、レンズ系 35c などから構成されている。このレーザビームスキャナ部 35 からの画像情報の時系列電気画像素信号に対応した画像レーザ信号光 22 は、像形成ユニット 17Bk と 17Y の間に形成された光路窓口 36 を通って、軸 20 の一部に開けられた窓 37 を通して軸 20 内の固定されたミラー 38 に入射し、反射されて像形成位置 21 にある像形成ユニット 17Bk の露光窓 25 から像形成ユニット 17Bk 内にほぼ水平に進入し、像形成ユニット内に上下に配設されている現像剤溜め 26 とクリーナ 34 との間の通路を通して感光体 11 の左側面の露光部に入射し母線方向に走査露光される。

【0205】ここで光路窓口 36 からミラー 38 までの光路は両隣の像形成ユニット 17Bk と 17Y とのユニット間の隙間を利用しているため、像形成ユニット群 18 には無駄になる空間がほとんど無い。また、ミラー 3

8 は像形成ユニット群 18 の中央部に設けられているため、固定された単一のミラーで構成することができ、シンプルでかつ位置合わせなどが容易な構成である。

【0206】12 はプリンタ前面板 1A の内側で紙給送ローラ 39 の上方に配設した第 3 転写ローラであり、中間転写ベルト 3 と第 3 転写ローラ 12 との圧接されたニップ部には、プリンタ前面板 1A の下部に設けた紙給送ローラ 39 により用紙が送られてくるように用紙搬送路が形成されている。

【0207】40 はプリンタ前面板 1A の下辺側に外方に突出させて設けた給紙カセットであり、複数の紙 S を同時にセットできる。41a と 41b とは紙搬送タイミングローラ、42a は定着ローラ、42b は加圧ローラ、42c はフッ素ゴムからなる定着ベルト、42d は加熱媒体ローラ、43 は第 3 転写ローラ 12 と定着ローラ対間に設けた紙ガイド板、44a・44b は定着ローラ対の紙出口側に配設した紙排出ローラ対である。

【0208】図 4 にその定着プロセスを示す。定着ローラ 42a とヒートローラ 42d との間にベルト 42c がかけられている。定着ローラ 42a と加圧ローラ 42b との間に所定の加重がかけられており、ベルトと加圧ローラとの間でニップが形成される。ヒートローラ 42d の内部にはヒータが設けられ、外面には温度センサー 51 が配置されている。

【0209】加圧ローラ 42b は加圧バネ 52 により定着ローラ 42a に押しつけられている。トナー 53 を有する記録材 54 は、案内板 55 に沿って動く。

【0210】定着部材としての定着ローラ 42a は、長さが 250mm、外径が 14mm、厚さ 1mm のアルミニウム製中空ローラ芯金 56 の表面に、JIS 規格によるゴム硬度 (JIS-A) が 20 度のシリコンゴムからなる厚さ 3mm の弾性層 57 を設けている。この上にシリコンゴム層 58 が 3mm の厚みで形成され外径が約 20mm となっている。図示しない駆動モータから駆動力を受けて 100mm/s で回転する。

【0211】ヒートローラ 42d は肉厚 1mm、外径 20mm のアルミニウムの中空パイプからなっている。内部に加熱用の 700W のランプヒータ 58 を有し、定着ローラ表面温度はサーミスタを用いて表面温度 170 度に制御した。また、OHP 画像定着の際は 50mm/s と半速での定着を行った。

【0212】加圧部材としての加圧ローラ 42b は、長さが 250mm、外径 20mm である。これは外径 16mm、厚さ 1mm のアルミニウムからなる中空ローラ芯金 59 の表面に JIS 規格によるゴム硬度 (JIS-A) が 55 度のシリコンゴムからなる厚さ 2mm の弾性層 60 を設けている。この加圧ローラ 42b は、回転可能に設置されており、片側 147N のバネ加重のバネ 52 によって定着ローラ 1 との間で幅 5.0mm のニップ幅を形成している。

【0213】各像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Y、中間転写ベルトユニット2には、廃トナー溜めを設けている。

【0214】以下、動作について説明する。

【0215】最初、像形成ユニット群18は、図1に示すように、黒の像形成ユニット17Bkが像形成位置21にある。このとき感光体11は中間転写ベルト3を介して第1転写ローラ4に対向接触している。

【0216】像形成工程により、レーザビームスキャナ部35により黒の信号光が像形成ユニット17Bkに入力され、黒トナーによる像形成が行われる。このとき像形成ユニット17Bkの像形成の速度（感光体の周速に等しい60mm/s）と中間転写ベルト3の移動速度は同一になるように設定されており、像形成と同時に第1転写ローラ4の作用で、黒トナー像が中間転写ベルト3に転写される。このとき第1転写ローラには+1kVの直流電圧を印加した。黒のトナー像がすべて転写し終わった直後に、像形成ユニット17Bk、17C、17M、17Yは像形成ユニット群18として全体が移動モータ19に駆動されて図中の矢印方向に回転移動し、ちょうど90度回転して像形成ユニット17Cが像形成位置21に達した位置で止まる。この間、像形成ユニットの感光体以外のトナーホッパ26やクリーナ34の部分は感光体11先端の回転円弧より内側に位置しているので、中間転写ベルト3が像形成ユニットに接触することはない。

【0217】像形成ユニット17Cが像形成位置21に到着後、前と同様に今度はシアンの信号でレーザビームスキャナ部35が像形成ユニット17Cに信号光22を入力しシアンのトナー像の形成と転写が行われる。この

ときまでに中間転写ベルト3は一回転し、前に転写された黒のトナー像に次のシアンのトナー像が位置的に合致するように、シアンの信号光の書き込みタイミングが制御される。この間、第3転写ローラ12とクリーナローラ7とは中間転写ベルト3から少し離れており、転写ベルト上のトナー像を乱さないように構成されている。

【0218】以上と同様の動作を、マゼンタ、イエロについても行い、中間転写ベルト3上には4色のトナー像が位置的に合致して重ね合わされカラー像が形成された。最後のイエロトナー像の転写後、4色のトナー像はタイミングを合わせて給紙カセット40から送られる用紙に、第3転写ローラ12の作用で一括転写される。このとき第2転写ローラ5は接地し、第3転写ローラ12には+1.5kVの直流電圧を印加した。用紙に転写されたトナー像は定着ローラ対42a・42bにより定着された。用紙はその後排出ローラ対44a・44bを経て装置外に排出された。中間転写ベルト3上に残った転写残りのトナーは、クリーナローラ7の作用で清掃され次の像形成に備えた。

【0219】次に単色モード時の動作を説明する。単色モード時は、まず所定の色の像形成ユニットが像形成位置21に移動する。次に前と同様に所定の色の像形成と中間転写ベルト3への転写を行い、今度は転写後そのまま続けて、次の第3転写ローラ12により給紙カセット40から送られてくる用紙に転写をし、そのまま定着した。

【0220】(表12)に図1の電子写真装置により、画像出しを行った結果を示す。

【0221】

【表12】

トナー	感光体上 フィルミング	画像濃度(ID)		カブリ	全面 ベタ画像 均一性	転写中 抜け	定着時の トナー乱れ
		初期	テスト後				
TM1	未発生	1.38	1.44	○	○	なし	発生なし
TM2	未発生	1.35	1.40	○	○	なし	発生なし
TM3	未発生	1.44	1.45	○	○	なし	発生なし
TM4	未発生	1.33	1.38	○	○	なし	発生なし
tm5	発生	1.40	1.02	×	×	発生	トナー飛び発生
TY1	未発生	1.42	1.48	○	○	なし	発生なし
TY2	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TY3	未発生	1.35	1.45	○	○	なし	発生なし
TY4	未発生	1.32	1.40	○	○	なし	発生なし
ty5	発生	1.34	1.02	×	×	発生	トナー飛び発生
TC1	未発生	1.32	1.36	○	○	なし	発生なし
TC2	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TC3	未発生	1.40	1.48	○	○	なし	発生なし
TC4	未発生	1.34	1.43	○	○	なし	発生なし
tc5	発生	1.32	1.00	×	×	発生	トナー飛び発生
TB1	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TB2	未発生	1.34	1.40	○	○	なし	発生なし
TB3	未発生	1.40	1.45	○	○	なし	発生なし
TB4	未発生	1.38	1.45	○	○	なし	発生なし
tb5	発生	1.34	1.03	×	×	発生	トナー飛び発生

【0222】かかる電子写真装置により、前記のように製造したトナーを用いて画像出しを行ったところ、横線の乱れやトナーの飛び散り、文字の中抜けなどがなくベ  
 30 タ黒画像が均一で、16本/mmの画線をも再現した極めて高解像度高画質の画像が得られ、画像濃度1.3以上の高濃度の画像が得られた。また、非画像部の地かぶりも発生していなかった。更に、1万枚の長期耐久テストにおいても、流動性、画像濃度とも変化が少なく安定した特性を示した。また現像時の全面ベタ画像を取ったときの均一性も良好であった。現像メモリーも発生していない。また転写においても中抜けは実用上問題ないレ  
 40 ベルであり、転写効率は90%であった。また、感光体、中間転写ベルトへのトナーのフィルミングも実用上問題ないレベルであった。中間転写ベルトのクリーニングのスクレープ不良も未発生であった。また定着時のトナーの乱れやトナー飛びもほとんど生じていない。またクリーニングブレードを使用せずに転写時の残トナーをこのまま現像での回収を行うクリーナプロセスにおいても、回収がスムーズに行え、前画像の履歴が残ることがなかった。しかしtm5、ty5、tc5のトナーは感

光体のフィルミングや転写中抜けが発生し、カブリも多く発生した。中間転写ベルトのフィルミングや、クリーニングのスクレープ不良も発生した。現像時の全面ベタ画像を取ったときに後半部にかすがが生じた。定着時にトナーのトナー飛びが発生した。

【0223】次に(表13)にOHP用紙に付着量0.4g/cm<sup>2</sup>以上のベタ画像をプロセス速度は110mm/s、オイルを塗布しないベルトを用いた定着装置にて非オフセット性試験を行った。定着ニップ部でOHPのジャムは発生しなかった。普通紙の全面ベタグリーン画像では、オフセットは12200枚目までは全く発生しなかった。シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイルを塗布せずともベルトの表面劣化現象はみられない。

【0224】透過率と、高温でのオフセット性を評価した。プロセス速度は55mm/sで、160℃で透過率は分光光度計U-3200(日立製作所)で、700nmの光の透過率を測定した。定着性、耐オフセット性、保存安定性の結果を示す。

【0225】

【表13】

55

トナー	OHP 透過率 (%)	高温オフセット 発生温度 (°C)	保存性テスト
TM1	90	180	○
TM2	91.5	200	○
TM3	90.9	195	○
TM4	88.9	185	○
tm5	91.5	全温度領域で 発生	×

56

【0226】OHP透光性が80%以上を示しており、また非オフセット温度幅も40～60Kとオイルを使用しない定着ローラにおいて良好な定着性を示した。また50℃、24時間の保存安定性においても凝集はほとんど見られなかった。しかしtm5のトナーは貯蔵安定性テストで固まりが生じ、また非オフセット温度域も狭い結果となった。

【0227】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤と、結着樹脂、着色剤、その他必要に応じて添加される添加剤とを少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布を一定値とすることにより、接触式の一成分現像法に使用してもトナーの熱融着や凝集を生じず、長期連続使用での過帯電による画像濃度低下、低温低湿下でのカブリを防止することができ、均一な帯電分布を有し、長期使用しても安定した画像特性を出力し続けることが可能となる。

【0228】導電性弾性ローラや、中間転写体を用いた電子写真方法で転写時の中抜けや飛び散りを防止し、高転写効率を得ることが可能となる。高湿下での長期使用においても、感光体、中間転写体のフィルミングを防止することができる。中間転写体のクリーニング性を向上することができる。クリーニングブレードを使用しないクリーニングプロセスにおいても転写残トナーの回収がスムーズに行え、前画像の履歴が残らないようにすることができる。

【0229】シリコン又はフッ素系の定着ベルトでオイルを塗布せずとも、高いOHP透光性を維持しながらオフセット性を防止できる。また長期使用してもベルトの表面劣化現象を生じることなく、良好な非オフセット性を維持させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例で使用した電子写真装置の構成を示す断面図

【図2】本発明の実施例で使用した中間転写ベルトユニットの構成を示す断面図

【図3】本発明の実施例で使用した現像ユニットの構成を示す断面図

【図4】本発明の実施例で使用した定着ユニットの構成を示す断面図

【図5】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の概略斜視図

【図6】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の平面図

【図7】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の正面図

【図8】本発明の実施例で使用したトナー溶融混練処理の断面図

【図9】本発明の実施例の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示す図

【図10】本発明の実施例の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示す図

【図11】本発明の実施例の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示す図

【図12】本発明の実施例の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示す図

【図13】本発明の実施例の結着樹脂及びトナーの分子量分布特性を示す図

【図14】本発明の実施例のトナーの分子量分布特性を示す図

【符号の説明】

2 中間転写ベルトユニット

3 中間転写ベルト

4 第1転写ローラ

5 第2転写ローラ

6 テンションローラ

11 感光体

12 第3転写ローラ

17Bk, 17C, 17M, 17Y 像形成ユニット

18 像形成ユニット群

21 像形成位置

22 レーザ信号光

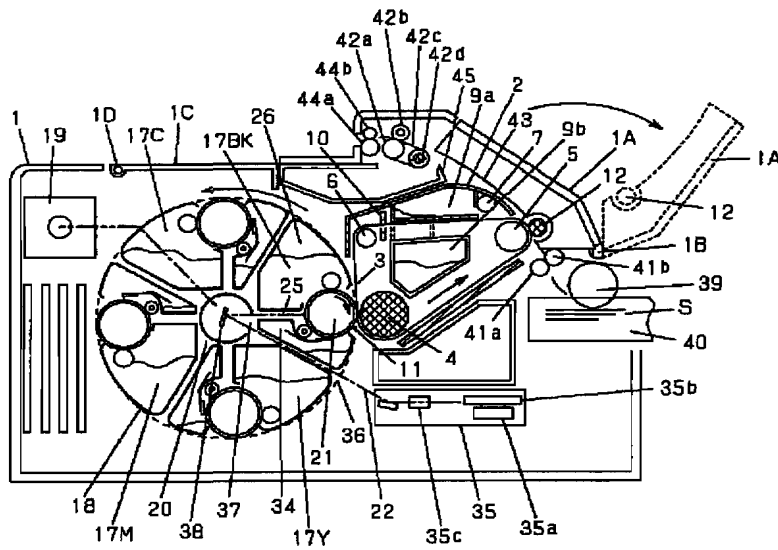
35 レーザビームスキャナ部

38 ミラー  
 308 キャリア  
 305 現像スリーブ  
 306 ドクターブレード  
 307 マグネットロール  
 314 クリーニングブレード  
 312 クリーニングボックス  
 311 廃トナー

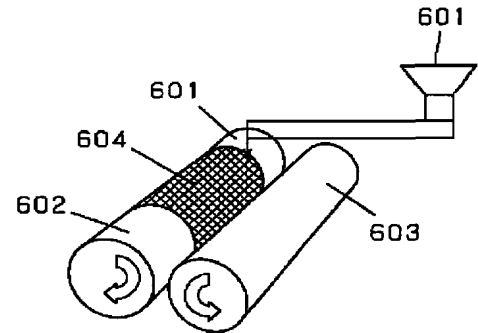
\* 313 廃トナー輸送管  
 602 ロール (RL1)  
 603 ロール (RL2)  
 604 ロール (RL1) 上に巻きついたトナーの溶融膜  
 605 熱媒体の流入口  
 606 熱媒体の流出口

\*

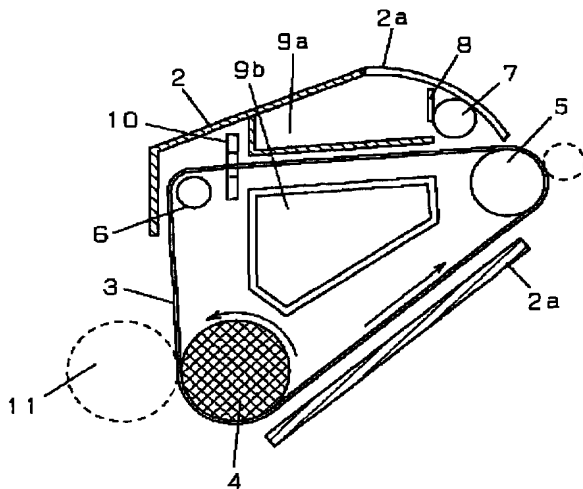
【図1】



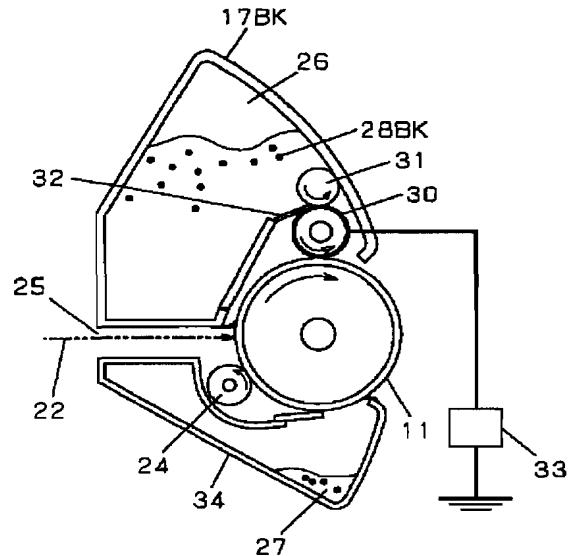
【図5】



【図2】

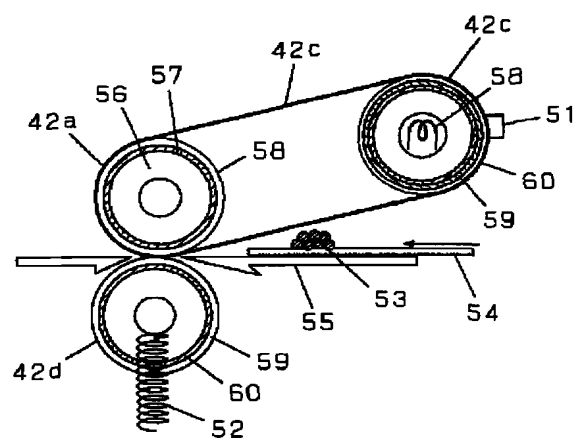


【図3】

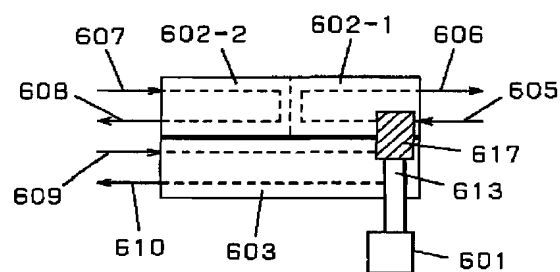




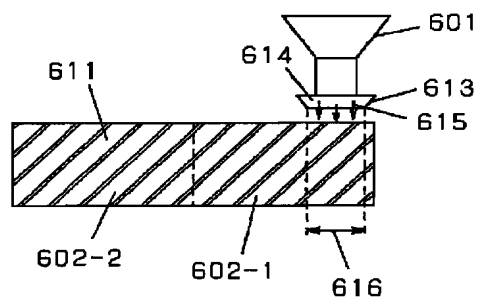
【図4】



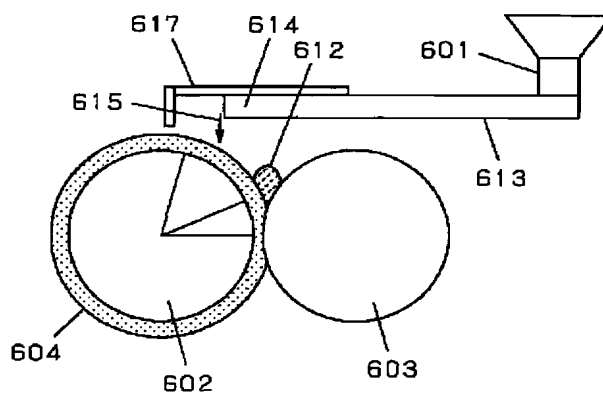
【図6】



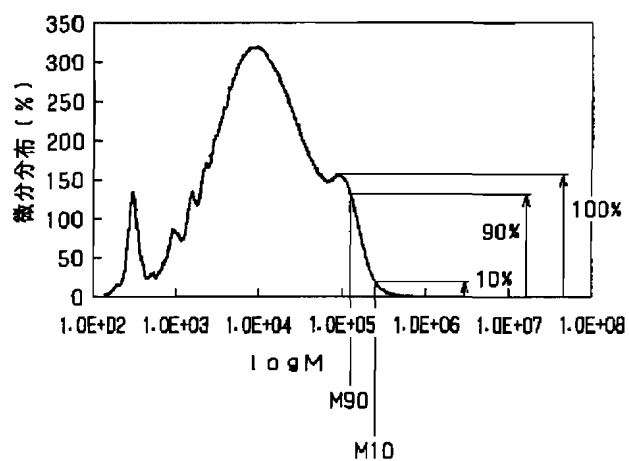
【図7】



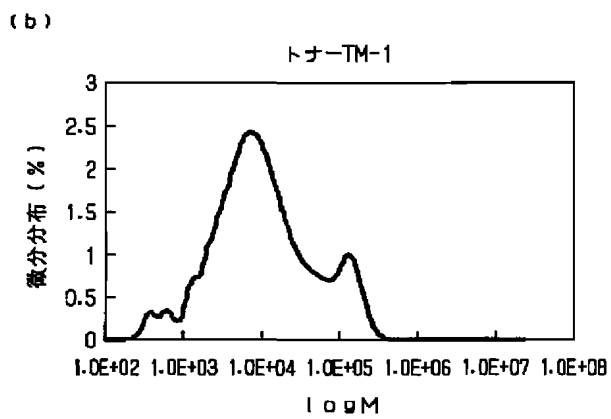
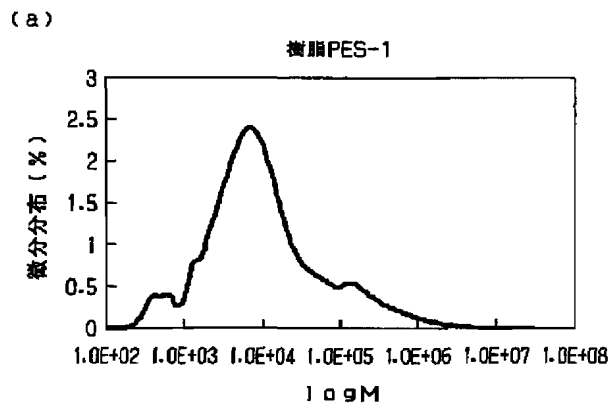
【図8】



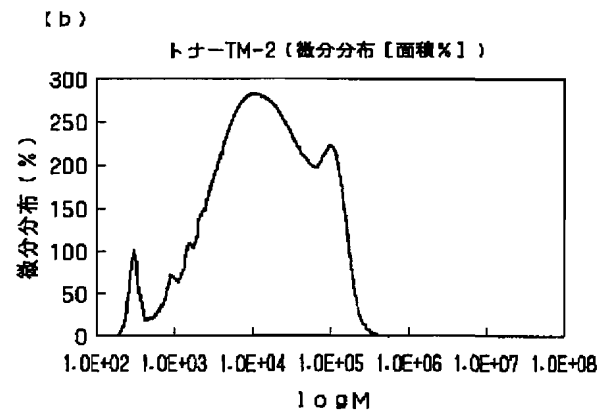
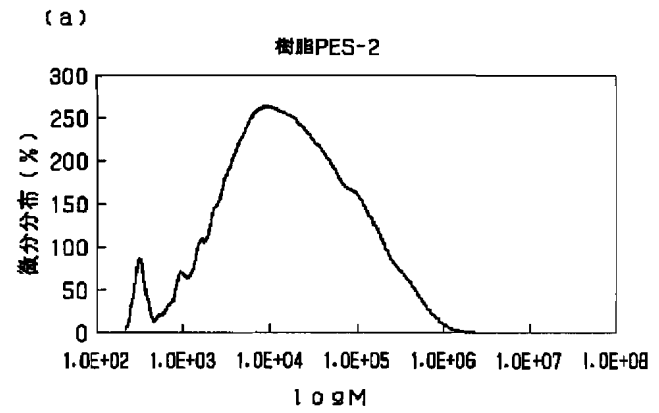
【図14】



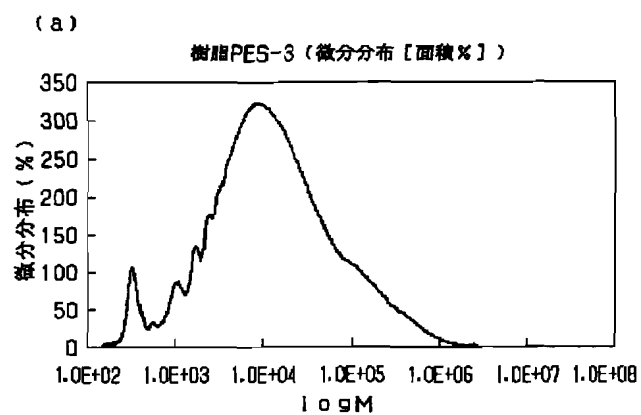
【図9】



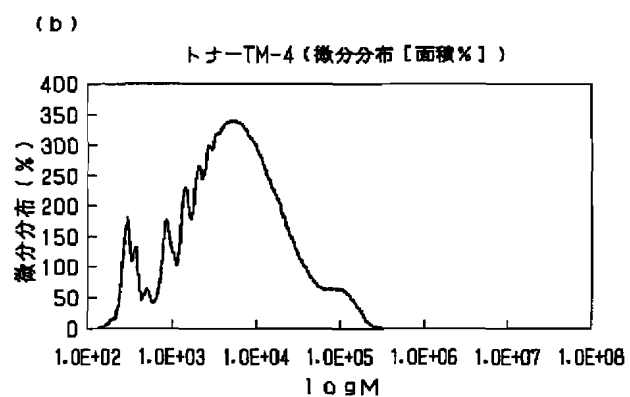
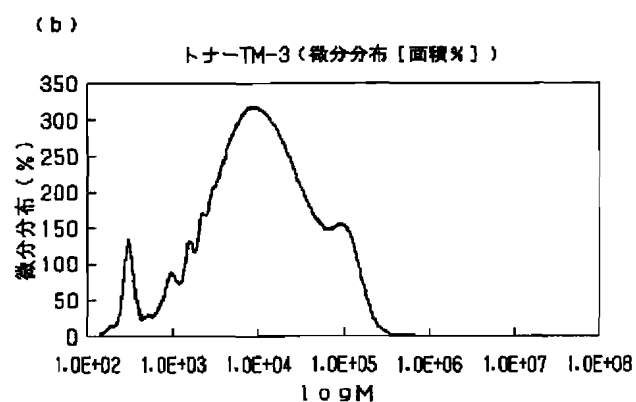
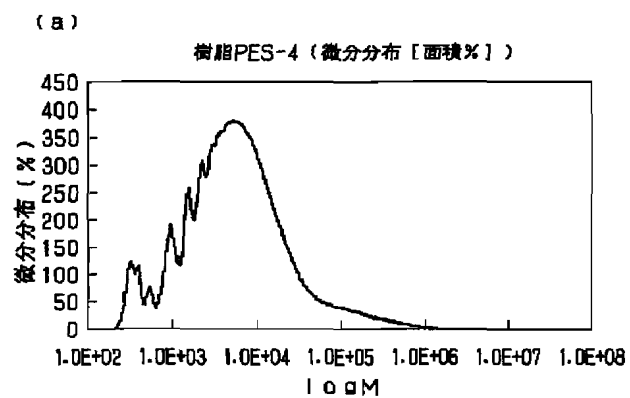
【図10】



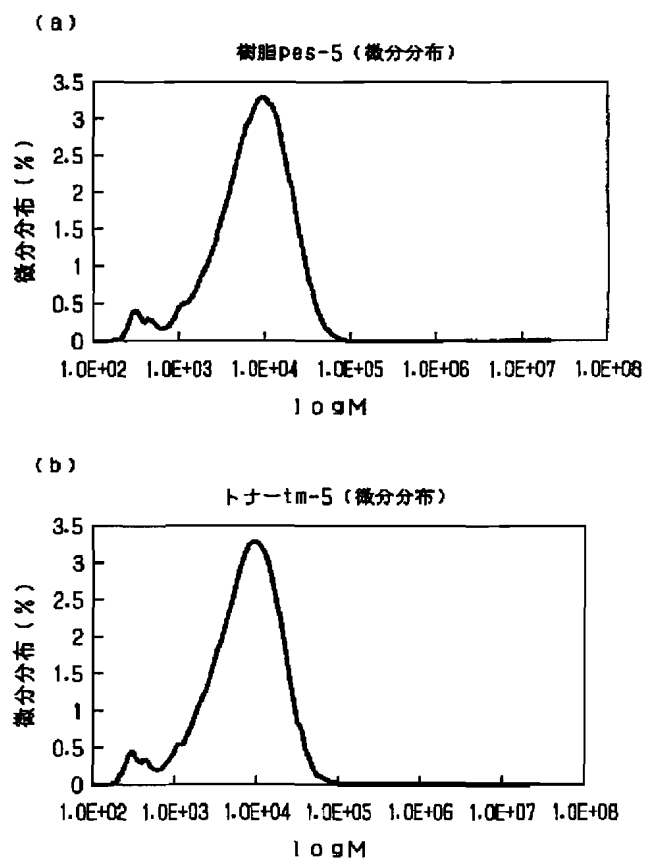
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード <sup>7</sup> (参考)
G 0 3 G 15/08	5 0 1	G 0 3 G 15/08	5 0 1 D
		15/16	
	5 0 7		1 0 3
15/16		15/20	1 0 2
	1 0 3	9/08	3 2 1
15/20	1 0 2		3 3 1
			3 8 4
		15/08	5 0 7 B

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AB02 AB04 CA08  
 CA14 EA03 EA06 EA10  
 2H030 AA01 AA06 AB02 AD01 BB02  
 BB24 BB42 BB46 BB53  
 2H032 AA05 AA15 BA09 BA19 BA23  
 2H033 AA09 AA11 BA11 BA12 BB01  
 2H077 AA37 AC04 AC16 AD02 AD06  
 AD13 AD36 BA10 DB08 EA14  
 EA15 FA22 GA13

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成19年2月22日(2007.2.22)

【公開番号】特開2002-14489(P2002-14489A)

【公開日】平成14年1月18日(2002.1.18)

【出願番号】特願2000-196075(P2000-196075)

【国際特許分類】

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

G 0 3 G 15/01 (2006.01)

G 0 3 G 15/08 (2006.01)

G 0 3 G 15/16 (2006.01)

G 0 3 G 15/20 (2006.01)

【F I】

G 0 3 G 9/08 3 2 1

G 0 3 G 9/08 3 6 5

G 0 3 G 15/01 J

G 0 3 G 15/01 1 1 2 A

G 0 3 G 15/01 1 1 4 A

G 0 3 G 15/08 5 0 1 A

G 0 3 G 15/08 5 0 1 D

G 0 3 G 15/16

G 0 3 G 15/16 1 0 3

G 0 3 G 15/20 1 0 2

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 8 4

G 0 3 G 15/08 5 0 7 B

【手続補正書】

【提出日】平成19年1月5日(2007.1.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】トナー及びトナーの製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナー

。【請求項2】少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60 mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

$2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、 $Hb/Ha$ が0.15～0.90であることを特徴とするトナー。

【請求項3】少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60 mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $M10/M90$ が6以下であることを特徴とするトナー。

。【請求項4】少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60 mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $(M10 - M90)/M90$ が5以下であることを特徴とするトナー。

【請求項5】少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂、

炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60 mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有することを特徴とするトナー。

。【請求項6】少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する

成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5 % 以上有する結着樹脂、

炭素数 5 ～ 6 2 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

$2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に存在する分子量極大ピークの高さを  $H_a$ 、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さを  $H_b$  とすると、 $H_b/H_a$  が  $0.15 \sim 0.90$  であることを特徴とするトナー。

【請求項 7】 少なくとも GPC クロマトグラムにおける分子量分布で  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5 % 以上有する結着樹脂、

炭素数 5 ～ 6 2 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90 % に相当する分子量を  $M_{90}$ 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10 % に相当する分子量を  $M_{10}$  とした場合、 $M_{10}/M_{90}$  が 6 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 8】 少なくとも GPC クロマトグラムにおける分子量分布で  $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として  $3 \times 10^4$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 5 % 以上有する結着樹脂、

炭素数 5 ～ 6 2 の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$  における針入度が 2 以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成された前記トナーの GPC クロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、

分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを 1 とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 90 % に相当する分子量を  $M_{90}$ 、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの 10 % に相当する分子量を  $M_{10}$  とした場合、 $(M_{10} - M_{90})/M_{90}$  が 5 以下であることを特徴とするトナー。

【請求項 9】  $H_b/H_a$  が  $0.15 \sim 0.70$  である請求項 2、6 いずれか記載のトナー。

【請求項 10】  $H_b/H_a$  が  $0.2 \sim 0.6$  である請求項 2、6 いずれか記載のトナー。

【請求項 11】  $M_{10}/M_{90}$  が 5.5 以下である請求項 3、7 いずれか記載のトナー。

【請求項 12】  $(M_{10} - M_{90})/M_{90}$  が 4.5 以下である請求項 4、8 いずれか

記載のトナー。

【請求項 13】 $M10/M90$  が 4.5 以下である請求項 3、7 いずれか記載のトナー。

【請求項 14】 $(M10-M90)/M90$  が 3.5 以下である請求項 4、8 いずれか記載のトナー。

【請求項 15】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの低分子量側の分子量極大ピークが  $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 16】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの低分子量側の分子量極大ピークが  $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 17】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの高分子量側の分子量極大ピーク又はショルダーが  $6 \times 10^4 \sim 7 \times 10^5$  領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 18】GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、トナーの高分子量側の分子量極大ピーク又はショルダーが、 $8 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 19】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $5 \times 10^5$  以上の高分子量成分の含有量がトナー全体に対し 10% 以下である請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 20】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $5 \times 10^5$  以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し 5% 以下である請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 21】トナーの高分子量領域に存在する成分として、 $1 \times 10^6$  以上の高分子量成分の含有量が結着樹脂全体に対し 1% 以下、若しくは含有しない請求項 1～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 22】結着樹脂の分子量極大ピークが GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、 $3 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 23】結着樹脂の分子量極大ピークが GPC クロマトグラムにおける分子量分布で、 $4 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  の領域に少なくとも一つ有する請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 24】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $1 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3% 以上有する樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 25】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5$  以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し 0.5% 以上有する樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 26】結着樹脂の高分子量領域に存在する成分として、 $8 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$  の分子量成分を結着樹脂全体に対し 3% 以上有し、かつ  $1 \times 10^7$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 27】高分子量領域に存在する成分として、 $3 \times 10^5 \sim 9 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1% 以上有し、かつ  $9 \times 10^6$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 28】高分子量領域に存在する成分として、 $7 \times 10^5 \sim 6 \times 10^6$  の高分子量成分を結着樹脂全体に対し 1% 以上有し、かつ  $6 \times 10^6$  以上の成分は含有しない樹脂から構成される請求項 5～8 いずれか記載のトナー。

【請求項 29】少なくとも重量平均分子量  $M_w f$  が 10000～40 万、重量平均分子量  $M_w f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_w f/M_n f$  を  $W_m f$  とすると、 $W_m f$  が 3～100、Z 平均分子量  $M_z f$  と数平均分子量  $M_n f$  の比  $M_z f/M_n f$  を  $W_z f$  とすると、 $W$



z f が 10 ～ 2000 であるポリエステル樹脂から構成される結着樹脂、  
炭素数 10 ～ 30 の長鎖アルキルアルコールと不飽和多価カルボン酸と炭化水素系ワックスとの反応により得られ酸価 30 ～ 60 mg KOH / g、融点 90 ～ 120℃である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、

作成した前記トナーの重量平均分子量  $M_{wv}$  が 8000 ～ 30 万、重量平均分子量  $M_{wv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{wv} / M_{nv}$  を  $W_{mv}$  とすると、 $W_{mv}$  が 2 ～ 100、Z 平均分子量  $M_{zv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{zv} / M_{nv}$  を  $W_{zv}$  とすると、 $W_{zv}$  が 8 ～ 1200 であり、

$M_{wf} / M_{wv}$  が 1.2 ～ 10、 $W_{mf} / W_{mv}$  が 1.2 ～ 10、 $W_{zf} / W_{zv}$  が 2.2 ～ 30 であることを特徴とするトナー。

【請求項 30】結着樹脂が、重量平均分子量  $M_{wf}$  が 11000 ～ 30 万、重量平均分子量  $M_{wf}$  と数平均分子量  $M_{nf}$  の比  $M_{wf} / M_{nf}$  を  $W_{mf}$  とすると、 $W_{mf}$  が 3 ～ 30、Z 平均分子量  $M_{zf}$  と数平均分子量  $M_{nf}$  の比  $M_{zf} / M_{nf}$  を  $W_{zf}$  とすると、 $W_{zf}$  が 10 ～ 500 であるポリエステル樹脂である請求項 1 ～ 8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 31】結着樹脂が、重量平均分子量  $M_{wf}$  が 12000 ～ 10 万、重量平均分子量  $M_{wf}$  と数平均分子量  $M_{nf}$  の比  $M_{wf} / M_{nf}$  を  $W_{mf}$  とすると、 $W_{mf}$  が 3 ～ 10、Z 平均分子量  $M_{zf}$  と数平均分子量  $M_{nf}$  の比  $M_{zf} / M_{nf}$  を  $W_{zf}$  とすると、 $W_{zf}$  が 10 ～ 100 であるポリエステル樹脂である請求項 1 ～ 8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 32】トナーの重量平均分子量  $M_{wv}$  が 8000 ～ 20 万、重量平均分子量  $M_{wv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{wv} / M_{nv}$  を  $W_{mv}$  とすると、 $W_{mv}$  が 2 ～ 30、Z 平均分子量  $M_{zv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{zv} / M_{nv}$  を  $W_{zv}$  とすると、 $W_{zv}$  が 8 ～ 100 である請求項 1 ～ 8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 33】トナーの重量平均分子量  $M_{wv}$  が 8000 ～ 10 万、重量平均分子量  $M_{wv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{wv} / M_{nv}$  を  $W_{mv}$  とすると、 $W_{mv}$  が 2 ～ 10、Z 平均分子量  $M_{zv}$  と数平均分子量  $M_{nv}$  の比  $M_{zv} / M_{nv}$  を  $W_{zv}$  とすると、 $W_{zv}$  が 8 ～ 50 である請求項 1 ～ 8、29 いずれか記載のトナー。

【請求項 34】 $M_{wf} / M_{wv}$  が 1.2 ～ 5、 $W_{mf} / W_{mv}$  が 1.2 ～ 5、 $W_{zf} / W_{zv}$  が 3 ～ 20 である請求項 29 記載のトナー。

【請求項 35】 $M_{wf} / M_{wv}$  が 1.5 ～ 4、 $W_{mf} / W_{mv}$  が 1.5 ～ 3、 $W_{zf} / W_{zv}$  が 3 ～ 15 である請求項 29 記載のトナー。

【請求項 36】異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する 2 本のロールを有し、一方のロール (RL1) のロール温度ともう一方のロール (RL2) のロール温度に温度差を設け、かつ前記ロール (RL1) と前記ロール (RL2) とを異なる周速で回転させ、請求項 1 ～ 36 記載の少なくとも結着樹脂と定着助剤からなるトナー構成材料を前記 2 本のロール間で混練処理することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 37】異方向に回転し、加熱または冷却が可能な対向する 2 本のロールを有し、一方のロール (RL1) が前半部と後半部で温度差を有しかつ前記ロール (RL1) の前半部のロール温度ともう一方のロール (RL2) のロール温度に温度差を設け、かつ前記ロール (RL1) と前記ロール (RL2) を異なる周速で回転させ、請求項 1 ～ 36 記載の少なくとも結着樹脂と定着助剤からなるトナー構成材料を前記 2 本のロール間で混練処理することを特徴とするトナーの製造方法。

【請求項 38】ロール (RL1) の周速を  $R_{w1}$ 、ロール (RL2) の周速を  $R_{w2}$  とすると、(数 1) の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項 36、37 いずれか記載のトナーの製造方法。

【数 1】

$$1.1 \leq R_{w1} / R_{w2} \leq 2.5$$

【請求項 39】ロール (RL1) の回転時の負荷電流値を  $D_{r1}$ 、ロール (RL2) の

負荷電流値を $D r 2$ とすると、(数2)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナーの製造方法。

【数2】

$$1.25 \leq D r 1 / D r 2 \leq 10$$

【請求項40】ロール(RL1)の前半部のロール温度を $T r j 1$ 、前記ロール(RL1)の後半部のロール温度を $T r k 1$ 、結着樹脂の軟化点(1/2法における熔融温度)を $T m$ 、定着助剤のDSC法による融点を $T w$ 、定着助剤の添加量を $S w$ (結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比)とすると、(数3)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナーの製造方法。

【数3】

$$T r j 1 = (T m + T w + S w \times k) / 2 \quad (k : 0.1 \sim 10)$$

【請求項41】ロール(RL1)の前半部のロール温度を $T r j 1$ 、前記ロール(RL1)の後半部のロール温度を $T r k 1$ 、結着樹脂の軟化点(1/2法における熔融温度)を $T m$ 、定着助剤のDSC法による融点を $T w$ 、定着助剤の添加量を $S w$ (結着樹脂100重量部に対する配合量(重量部)比)とすると、(数4)の関係を満たすように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナーの製造方法。

【数4】

$$T r j 1 - T r k 1 = T w - S w \times j \quad (j : 1 \sim 8)$$

【請求項42】結着樹脂の軟化点を $T m$ 、ロール(RL1)の前半部のロール温度を $T r j 1$ と設定し、前記ロール(RL1)にトナー溶融膜が形成された後、前記ロール(RL1)の前半部のロール温度を $T r j 2$ に変動させて、(数5)の関係を満するように処理することを特徴とする請求項36、37いずれか記載のトナーの製造方法。

【数5】

$$10 \leq T r j 1 - T r j 2 \leq T m - 50^{\circ}C$$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

【課題を解決するための手段】

上記課題に鑑み本発明に係るトナーの構成は、少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有するトナーである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコ

ール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、 $Hb/Ha$ が0.15～0.90であるトナーである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $M10/M90$ が6以下のトナーである。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくとも炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価  $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点  $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤、結着樹脂及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量  $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $(M10 - M90)/M90$ が5以下のトナーである。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 4 6 】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価 $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有するトナーである。

## 【 手続補正 8 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 4 7 】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価 $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に存在する分子量極大ピークの高さをHa、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量極大ピーク又はショルダーの高さをHbとすると、Hb/Haが0.15～0.90のトナーである。

## 【 手続補正 9 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 4 8 】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価 $30 \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ 、融点 $90 \sim 120^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、M10/M90が6以下のトナーである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

また、本発明に係るトナーの構成は、少なくともGPCクロマトグラムにおける分子量分布で $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピークを有し、かつ高分子量領域に存在する成分として $3 \times 10^4$ 以上の分子量成分を結着樹脂全体に対し5%以上有する結着樹脂、炭素数5～62の長鎖アルキルアルコール、不飽和多価カルボン酸又はその無水物及び炭化水素系ワックスとを反応により得られる酸価30～60mg KOH/g、融点90～120℃、25℃における針入度が2以下である定着助剤及び着色剤を、少なくとも混練処理工程を経てトナーを作成し、作成された前記トナーのGPCクロマトグラムにおける分子量分布が、 $2 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク、 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に少なくとも一つの分子量極大ピーク又はショルダーを有し、分子量 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ の領域に存在する分子量分布の極大ピーク又はショルダーに相当する分子量値よりも大きい領域にある分子量曲線において、分子量分布の極大ピーク又はショルダーの高さを1とした場合に、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの90%に相当する分子量をM90、分子量極大ピーク又はショルダーの高さの10%に相当する分子量をM10とした場合、 $(M10 - M90) / M90$ が5以下のトナーである。